

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Štěpánka Titlová

Porézní polymerní sítě připravené z ethynylpyridinů

Porous polymer networks prepared from ethynylpyridines

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Konzultanti bakalářské práce: Mgr. Lucie Havelková, Mgr. Alena Hašková

Praha 2020

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 5. června 2020.

Podpis:

**Klíčová slova:** Porézní polymerní sítě, polymerní sítě, specifický povrch, mikropóry, mesopóry, řetězová polymerizace, ethynylpyridiny, kvarternizace

**Keywords:** Porous polymer networks, Polymer networks, Specific surface area, Micropores, Mesopores, Chain polymerization, Ethynylpyridines, Quaternization

## Abstrakt

Byla připravena série nových mikro/mesoporézních polymerních sítí s vysokým obsahem pyridinových segmentů. Pro přípravu byly použity monomery typu ethynylpyridinů, které byly úspěšně homopolymerizovány nebo kopolymerizovány s uhlovodíkovými diethynylareny cestou řetězové koordinační polymerizace katalyzované komplexem [Rh(NBD)acac]. Polymerizace poskytly polyacetylenové sítě, ve kterých byly hlavní řetězce hustě propojeny pyridindiylovými a/nebo arylenovými spojkami. Připravené pyridinové sítě vykazovaly specifický povrch  $S_{\text{BET}}$  308 m<sup>2</sup>/g až 923 m<sup>2</sup>/g a laditelný obsah pyridinových segmentů v intervalu 3,27 mmol/g až 7,86 mmol/g. Pyridinové segmenty tvořily v sítích buď součást meziřetězcových spojek nebo postranních skupin.

Pyridinové segmenty sítí byly úspěšně postpolymerizačně kvarternizovány heterogenně provedenou reakcí s ethylbromidem za vzniku dobře kovalentně definovaných sítí obsahujících *N*-ethylpyridiniové segmenty. Postpolymerizačně kvarternizované sítě s obsahem pyridiniových segmentů 2,41 mmol/g až 4,24 mmol/g si zachovaly mikro/mesoporézní texturu s hodnotami  $S_{\text{BET}}$  331 m<sup>2</sup>/g až 592 m<sup>2</sup>/g. Polyacetylenové sítě s *N*-ethylpyridiniovými segmenty byly připraveny též cestou nekatalyzované (spontánní) kvarterinační polymerizace diethynylpyridinů. Tyto sítě byly kovalentně hůře definované a vykazovaly nižší hodnoty specifického povrchu. Připravené sítě s pyridinovými a *N*-ethylpyridiniovými segmenty byly poskytnuty kooperujícímu pracovišti, kde byly úspěšně testovány jako heterogenní katalyzátory reakce styrenoxidu s oxidem uhličitým a jako sorbenty pro reverzibilní záchyt vody z plynné fáze.

## Abstract

Series of new micro/mesoporous polymer networks with high content of pyridine segments was prepared. For the preparation were used ethynylpyridine type of monomers which were successfully homopolymerized and copolymerized with hydrocarbon diethynylarenes by chain-growth coordination polymerization catalyzed with [Rh(NBD)acac] complex. Polymerizations provided polyacetylene networks with main chains densely cross-linked by pyridine or arylene links. Prepared pyridine networks showed specific surface area  $S_{\text{BET}}$  from 308 m<sup>2</sup>/g to 923 m<sup>2</sup>/g and variable content of pyridine segments in an interval from 3,27 mmol/g to 7,86 mmol/g. In networks, pyridine segments made part of interchain links or side groups.

Networks with pyridine segments were successfully quaternized by heterogeneous postpolymerization reaction with bromoethane to form well covalently defined networks containing *N*-ethylpyridinium segments. Quaternized networks containing pyridinium segments in amount from 2,41 mmol/g to 4,24 mmol/g had preserved micro/mesoporous texture with values of  $S_{\text{BET}}$  from 331 m<sup>2</sup>/g to 592 m<sup>2</sup>/g. Polyacetylene networks with *N*-ethylpyridinium segments were prepared also by catalyst-free (spontaneous) quaternization polymerization of diethylpyridines. These networks were worse covalently defined and had proved lower values of specific surface area. Prepared networks with pyridine and *N*-ethylpyridinium segments were provided to cooperating workplace and successfully tested as heterogeneous catalysts for reaction of styrene oxide with carbon dioxide and as sorbents for reversible water capture from the gas phase.

## **Poděkování**

Na prvním místě bych ráda poděkovala svému školiteli doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za odborné vedení experimentální i teoretické části mé bakalářské práce, za trpělivost, ochotu a velmi cenné rady a užitečné informace. Nemalé poděkování patří všem členům KFMCH PřF UK, především Mgr. Aleně Haškové, a mé rodině za podporu a ohleduplnost.

# Obsah

Seznam použitých zkratk	9
1. Úvod	11
2. Teoretická část	12
2.1. Porézní polymerní síť PPN	12
2.2. Příprava PPN neřetězovými a řetězovými polymerizacemi	13
2.3. Polyacetylenové PPN	19
3. Cíle práce	26
4. Experimentální část	27
4.1 Použité chemikálie	27
4.2 Polymerizace	28
4.2.1 Homopolymerizace	28
4.2.2 Kopolymerizace	28
4.3 Postpolymerizační kvarternizace	28
4.4 Spontánní kvarternizační polymerizace	29
4.5 Metody	29
4.5.1 Adsorpční a desorpční izotermy dusíku	29
4.5.2 $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR spektroskopie	30
4.5.3 Elementární analýza	30
5. Výsledky a diskuze	31
5.1 Síť připravené katalyzovanou polymerizací diethynylpyridinů	31
5.2 Síť připravené katalyzovanou kopolymerizací monoethynylpyridinů	39
5.3 Postpolymerizační kvarternizace sítí s pyridinovými jednotkami	43
5.3.1 Postpolymerizační kvarternizace sítí s diethynylpyridinovými jednotkami	44
5.3.2 Postpolymerizační kvarternizace sítí s monoethynylpyridinovými jednotkami	48

5.4. Sítě připravené spontánní kvarternizační polymerizací diethynylpyridinů.....	51
5.5 Funkční aplikace připravených sítí.....	55
6. Závěr.....	58
7. Seznam použité literatury .....	60



## Seznam použitých zkratek

BET	Brunauer, Emmett a Teller
$^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR	Nukleární magnetická rezonance měřená metodou „Cross Polarization Magnetic Angle Spinning“
DEB	1,3-Diethynylbenzen
DEBPh	4,4'-Diethynylbifenyl
EtBr	Ethylbromid
[KAT]	Koncentrace katalyzátoru [Rh(NBD)acac]
M1	2,6-Diethynylpyridin
M2	3,5-Diethynylpyridin
M3	2-Ethynylpyridin
M4	3-Ethynylpyridin
M5	4-Ethynylpyridin
[MON]	Koncentrace monomeru
PPN	Porézní polymerní síť
P(M1)	Polymerní síť vzniklá polymerizací 2,6-diethynylpyridinu
P(M2)	Polymerní síť vzniklá polymerizací 3,5-diethynylpyridinu
P(M1- <i>co</i> -DEB)	Polymerní síť vzniklá kopolymerizací 2,6-diethynylpyridinu a 1,3-diethynylbenzenu
P(M2- <i>co</i> -DEB)	Polymerní síť vzniklá kopolymerizací 3,5-diethynylpyridinu a 1,3-diethynylbenzenu
P(M3- <i>co</i> -DEBPh)	Polymerní síť vzniklá kopolymerizací 2-ethynylpyridinu a 4,4'-diethynylbifenylu
P(M4- <i>co</i> -DEBPh)	Polymerní síť vzniklá kopolymerizací 3-ethynylpyridinu a 4,4'-diethynylbifenylu

P(M5- <i>co</i> -DEBPh)	Polymerní síť vzniklá kopolymerizací 4-ethynylpyridinu a 4,4'-diethynylbifenylu
P(M1)-K <sub>D</sub>	Kvarternizovaná polymerní síť vzniklá spontánní kvarternizační polymerizací monomeru M1
P(M2)-K <sub>D</sub>	Kvarternizovaná polymerní síť vzniklá spontánní kvarternizační polymerizací monomeru M2
P(M2)-K <sub>P</sub>	Kvarternizovaná polymerní síť vzniklá postpolymerizační kvarternizací polymerní sítě P(M2)
P(M2- <i>co</i> -DEB)-K <sub>P</sub>	Kvarternizovaná polymerní síť vzniklá postpolymerizační kvarternizací polymerní sítě P(M2- <i>co</i> -DEB)
P(M3- <i>co</i> -DEBPh)-K <sub>P</sub>	Kvarternizovaná polymerní síť vzniklá postpolymerizační kvarternizací polymerní sítě P(M3- <i>co</i> -DEBPh)
P(M4- <i>co</i> -DEBPh)-K <sub>P</sub>	Kvarternizovaná polymerní síť vzniklá postpolymerizační kvarternizací polymerní sítě P(M4- <i>co</i> -DEBPh)
P(M5- <i>co</i> -DEBPh)-K <sub>P</sub>	Kvarternizovaná polymerní síť vzniklá postpolymerizační kvarternizací polymerní sítě P(M5- <i>co</i> -DEBPh)
[Rh(NBD)acac]	Acetylacetonato(norbornadien)rhodium
$S_{\text{BET}}$	Specifický povrch polymerní sítě [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
$V_{\text{tot}}$	Celkový objem pórů v polymerní síti [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$V_{\text{mikro}}$	Objem mikropórů v polymerní síti [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$Y$	Výtěžek

# 1. Úvod

Polymerní síť s permanentní porózitou a vysokým specifickým povrchem, často označované jako Porézní polymerní síť (PPN), jsou nové zajímavé materiály s potenciálními aplikacemi v oblasti heterogenní katalýzy, reversibilní sorpce plynů, par a složek kapalných systémů. Pro konkrétní aplikace je nutné, aby PPN vykazovaly kromě vysokého specifického povrchu (většinou stovky  $\text{m}^2/\text{g}$ ) též vysoký obsah funkčně aktivních organických nebo organometalických skupin či segmentů. Zatímco příprava čistě uhlovodíkových PPN je poměrně dobře zvládnutá, příprava funkcionalizovaných PPN někdy naráží na problémy. Při přímé syntéze funkcionalizovaných PPN je třeba řešit otázku kompatibility příslušných polymerizačních reakcí s přítomností (často reaktivních) funkčních skupin v molekulách monomerů. Při postpolymerizačním zavádění funkčních skupin do PPN pak často dochází k nežádoucímu poklesu specifického povrchu PPN. Není proto překvapivé, že vývoji optimálních metod přípravy funkcionalizovaných PPN je věnováno stále velké úsilí. Intenzivně jsou studovány zejména PPN obsahující aminové, iminové nebo amidové skupiny, které jsou zajímavé jak pro heterogenní organokatalýzu tak pro sorpci zejména oxidu uhličitého.

Skupina školitele se dlouhodobě zabývá přípravou a studiem funkčních vlastností konjugovaných polymerů vznikajících ze substituovaných acetylenů. Nedávno se podařilo řetězově polymerizační syntézy vyvinuté původně pro přípravu lineárních polymerů modifikovat tak, aby poskytovaly sesíťované produkty typu PPN. Ukázalo se dále, že tyto syntetické postupy mohou být vhodné i pro přípravu širšího spektra funkcionalizovaných PPN. Z této skutečnosti vyplynulo i zadání této bakalářské práce zaměřené na vývoj metod přípravy funkcionalizovaných polyacetylenových PPN obsahující segmenty typu pyridinu nebo *N*-alkylpyridinia. Bakalářská práce byla vypracována na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy za finanční podpory projektů GAČR 17-03474S a 20-01233S. Charakterizace PPN metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR byly provedeny na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Porézní polymerní síť PPN

Porézní polymerní síť (Porous Polymer Networks – PPN) představují nový typ funkčních polymerních materiálů intenzivně studovaný v posledních zhruba 15 letech. PPN se vyznačují permanentní porézní texturou, jejíž charakteristiky nezávisí na tom, v jakém rozpouštědle se síť nachází, neboť PPN v rozpouštědlech nebotnají. Z tohoto úhlu pohledu se PPN zásadně liší od sesíťovaných polymerních gelů (např. akrylátových gelů používaných pro výrobu kontaktních čoček), jejichž funkční aplikace jsou právě na rozsáhlém botnání v rozpouštědlech založeny. Z pohledu kovalentního složení obsahují PPN rigidní monomerní jednotky nejčastěji aromatického nebo cyklického typu, které bývají propojeny buď přímo nebo s použitím spojek obsahujících násobné vazby. Flexibilní alifatické segmenty se naopak v PPN vyskytují méně často. Vzájemné kovalentní propojení monomerních jednotek (sesíťování) je v PPN velmi rozsáhlé. Pro tento typ sesíťování se v anglické literatuře často používá termín „Hyper-Cross-Linking“ a PPN bývají anglicky nazývány též jako Hyper-Cross-Linked Porous Polymer Networks. Husté propojení a rigidita segmentů má za následek, že se v průběhu syntézy mezi segmenty PPN vytvářejí permanentní mikropóry (t.j. póry s průměrem menším než 2 nm), neboť segmenty PPN se nemohou v pevné fázi těsně vzájemně uspořádat. Kromě mikropórů mohou PPN obsahovat též mesopory (póry s průměrem 2 až 50 nm), které vznikají mezi vzájemně propojenými drobnými částicemi mikroporézní fáze PPN. Pokud se pro syntézu PPN použije vhodná templátovací technika, lze připravit PPN, které obsahují kromě mikropórů a mesopórů též makropóry, t.j. póry s průměrem v jednotkách mikrometrů<sup>[1,2]</sup>.

V současné době se PPN jeví jako slibné pro aplikace v oblasti heterogenní katalýzy, zachytu, separace, čištění a skladování plynů a par, a nebo jako sorbenty pro selektivní zachyt složek z kapalných systémů<sup>[1–5]</sup>.

PPN mají vzhledem ke svému převážně uhlovodíkovému charakteru nižší hustotu než anorganické porézní materiály (např. zeolity), PPN jsou většinou relativně chemicky odolné v kyselém a bazickém prostředí a disponují vysokou variabilitou chemických vlastností a texturních parametrů. Jistá nevýhoda PPN oproti anorganickým porézním materiálům spočívá v nižší tepelné odolnosti PPN.

## 2.2. Příprava PPN neřetězovými a řetězovými polymerizacemi

Pro přípravu PPN jsou využívány některé techniky neřetězové a řetězové polymerizace, někdy v kombinaci s postpolymerizační modifikací primárně připravených sítí, která je cílená buď na zavedení funkčních skupin do PPN nebo na zvýšení rozsahu sesíťování. Obecně je snaha dosáhnout při syntéze co nejvyššího stupně sesíťování. Proto se při řetězové i neřetězové polymerizaci vychází z monomerů s vysokým počtem polymerizovatelných skupin.

Neřetězová polymerizace je jednou ze základních technik polymerní chemie. Je používána pro syntézu polymerů s různými typy architektury (zejména architektura lineární, dendrimerní, sesíťovaná). Při syntéze lineárního polymeru neřetězovou polymerizací spolu v dílčím propagačním kroku reagují dvě komplementární skupiny různých molekul monomeru nebo oligomerů za vzniku řetězce s vyšší hodnotou polymerizačního stupně. Tento řetězec však stále nese na svých koncích polymerizačně aktivní skupiny, které se mohou účastnit dalšího propagačního kroku vedoucího k dalšímu nárůstu polymerizačního stupně. Po proběhnutí série následných propagačních kroků vznikne makromolekula lineárního polymeru. Je vhodné zdůraznit, že v jednotlivých propagačních krocích může docházet k různě velkému nárůstu polymerizačního stupně: záleží na tom jak velké segmenty (monomerní, oligomerní, polymerní) se při konkrétní propagaci propojí. Aby neřetězovou polymerizací vznikl lineární polymer, musí všechny molekuly výchozího monomeru (monomerů) obsahovat právě dvě polymerizovatelné skupiny. Ve většině případů to musí být dvě rozdílné (avšak reakčně komplementární) funkční skupiny, které musí být v reakční soustavě navíc přítomny v přesně ekvimolárním poměru. Neřetězová polymerizace může probíhat jako homopolymerizace, kdy jedna molekula monomeru nese dvě různé polymerizačně komplementární skupiny. Například lineární polyestery (klasický příklad neřetězově připravovaných polymerů) mohou být získány polyesterifikační homopolymerizací hydroxykyseliny  $\text{HO-R-COOH}$ . Neřetězové polymerizace však častěji probíhají jako kopolymerizace dvou komplementárně bifunkcionalizovaných komonomerů. Již zmíněné lineární polyestery mohou vznikat polyesterifikací dikarboxylové kyseliny ( $\text{HOOCRCOOH}$ ) a diolu ( $\text{HOR'OH}$ ). Zajímavou neřetězovou polymerizací je syntéza lineárních poly(arylenethynylen)ů pomocí Sonogashirovy spojovací reakce<sup>[6]</sup>. Tato reakce má dvě možná provedení ukázaná ve Schématu 1 na příkladu syntézy nejjednoduššího poly(arylenethynylen)u, konkrétně

poly(1,4-fenyleneethynyl)u: první případ popisuje homopolymerizaci (4-bromfenyl)acetyleny, druhý případ pak kopolymerizaci 1,4-dibrombenzenu a 1,4-diethynylbenzenu. Polymerní produkt je v obou případech stejný.

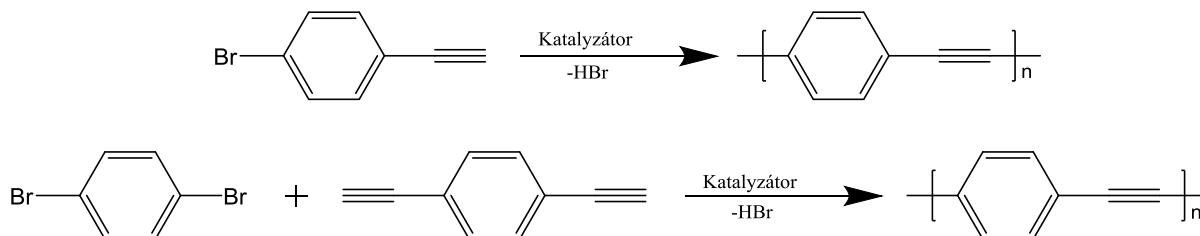


Schéma 1: Syntéza lineárního poly(1,4-fenyleneethynyl)u homopolymerizací (4-bromfenyl)acetyleny a kopolymerizací 1,4-dibrombenzenu a 1,4-diethynylbenzenu.

Chceme-li neřetězovou kopolymerizací připravit polymerní síť, musíme použít polymerizační násadu, ve které je průměrný počet polymerizačně funkčních skupin na molekulu monomeru  $> 2$ , přičemž žádný z komonomerů nesmí obsahovat méně než dvě polymerizačně funkční skupiny. Pokud počet polymerizačně funkčních skupin na molekulu monomeru jen mírně převyšuje hodnotu 2, nelze u vzniklé sítě očekávat porézní texturu, a to z důvodu nízkého rozsahu sesítování. Pokud je však počet polymerizačně funkčních skupin na molekulu monomeru dostatečně vysoký (nejčastěji v intervalu 2,5 až 4) a pokud mají molekuly komonomerů použité k syntéze dostatečně rigidní strukturu, mohou vzniklé polymerní sítě vykazovat charakter PPN. Samozřejmě výrazná většina (nejlépe všechny) polymerizačně funkčních skupin musí při polymerizaci zreagovat. Cooper a kol. použili neřetězovou polymerizaci využívající Sonogashirovu spojovací reakci k syntézám poly(aryleneethynyl)ových PPN. Jako komonomery těchto syntéz sloužily areny násobně substituované ethynylovými skupinami a areny násobně substituované halo skupinami. Například kopolymerizací 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,4-dijodbenzenu nebo 4,4'-dijodbifenylu provedenou podle Schématu 2 byly připraveny mikroporézní PPN s hodnotami  $S_{\text{BET}} \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $S_{\text{BET}}$  představuje specifický povrch určený na základě adsorpce  $\text{N}_2$  metodou Brunaera, Emmetta a Teller). Benzentriylové segmenty těchto PPN tvořily tzv. uzly sítě, které byly propojeny arylenethynylovými spojkami. Volbou délky aromatické části spojek (1,4-fenylene nebo 4,4'-bifenyldiyl) se autorům částečně podařilo

ovlivňovat průměr mikropórů<sup>[7]</sup>. Polymerizace cestou Sonogashirovy spojovací reakce je zřejmě nejuniverzálnější neřetězová polymerizace používaná pro syntézu PPN. Touto cestou se připravují nejen čistě uhlovodíkové PPN, ale též PPN obsahující heteroatomické a organometalické skupiny, které jsou zajímavé zejména pro katalytické aplikace nebo pro selektivní sorpci<sup>[8]</sup>.

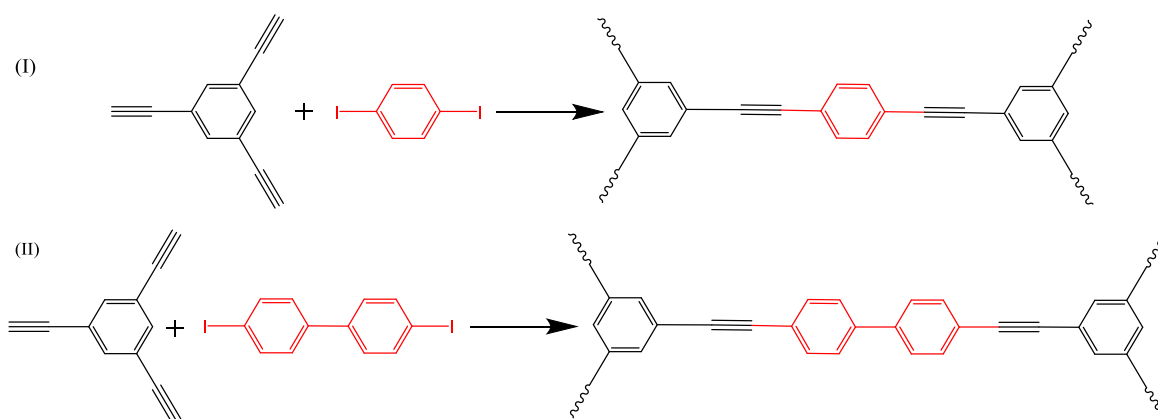


Schéma 2: Příprava poly(arylenethynylen)ových PPN neřetězovou polymerizací využívající Sonogashirovy spojovací reakce. Výchozí komonomery: 1,3,5-triethynylbenzen a 1,4-dijodbenzen (I) a 1,3,5-triethynylbenzen a 4,4'-dijodbifenyl (II).

Polymerizace pomocí Sonogashirovy spojovací reakce není jedinou neřetězovou polymerizací používanou pro syntézu PPN. Vedle dalších spojovacích reakcí je možno využít i reakce kondenzační, jak ukazuje příklad ve Schématu 3 popisující přípravu PPN polykondenzací 1,3,5-tris(4-aminofenyl)benzenu a tereftalaldehydu. Vzniklá PPN se spojkami typu Schiffových bází vykazovala  $S_{\text{BET}} = 438 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[9]</sup>.

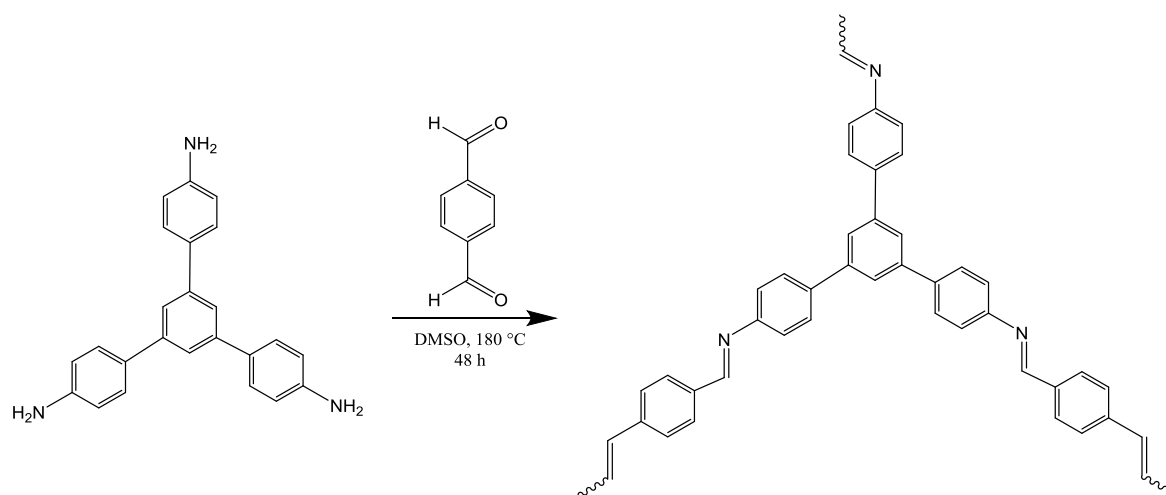


Schéma 3: Příprava PPN polykondenzací 1,3,5-tris(4-aminofenyl)benzenu a tereftalaldehydu.

Druhým typem polymerizace používaným pro přípravu polymerů je řetězová polymerizace. Tato polymerizace je vhodná k přípravě lineárních a sesíťovaných polymerů a v některých případech též k přípravě polymerů větvených. Při syntéze lineárního polymeru řetězovou polymerizací se v každém propagačním kroku připojuje k aktivnímu konci polymerního řetězce jedna molekula monomeru. Tato molekula se tím změní na novou koncovou monomerní jednotku polymerního řetězce nesoucí aktivní centrum, které je schopné navázat další molekulu monomeru. V každém propagačním kroku narůstá polymerizační stupeň polymerního řetězce o jednotku. Po sérii následných propagačních kroků vznikne makromolekula lineárního polymeru. Vlastní aktivní centrum řetězové polymerizace má charakter buď radikálu, iontu nebo koordinační částice, ve které je rostoucí konec polymerního řetězce ligandem organometalického komplexu. Ve velké většině případů podléhají řetězové polymerizaci monomery obsahující polymerizačně aktivní skupinu s násobnou vazbou. Formálně pak řetězová polymerizace probíhá jako polyadice. Má-li řetězovou polymerizací vzniknout lineární polymer, musí všechny molekuly monomeru obsahovat právě jednu polymerizačně aktivní skupinu. Klasickým příkladem řetězové polymerizace vedoucí k lineárnímu polymeru je radikálová polymerizace styrenu zachycená ve Schématu 4. Primární radikál, který zahájí růst polymerního řetězce, vznikne z vhodného iniciátoru, například peroxidického typu.



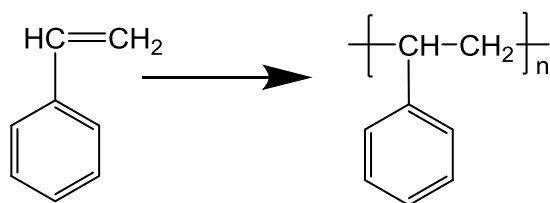


Schéma 4: Řetězová polymerizace styrenu na polystyren.

Chceme-li řetězovou polymerizací připravit polymerní síť, musí být průměrný počet polymerizačně aktivních skupin připadajících na molekulu monomeru větší než jedna. Například radikálovou kopolymerizací styrenu (neboli vinylbenzenu) a malého množství divinylbenzenu (směs izomerů 1,3- a 1,4-) vzniká sesíťovaný polystyren, někdy nazývaný též styragel, který je používán například jako náplň chromatografických kolon. Styragel nemá charakter PPN, protože jeho rozsah sesíťování je nízký. Zvýšíme-li však v kopolymerní násadě výrazně obsah divinylbenzenu (na hodnotu 50 % a více), bude vzniklý produkt výrazně více sesíťován a bude tak (při dodržení optimálních podmínek syntézy) vykazovat permanentní mikroporozitu. Kopolymerizaci styrenu a divinylbenzenu (konkrétně izomeru 1,4-) na PPN ukazuje Schéma 5.

S cílem dosáhnout u sesíťovaného polystyrenu vyšších hodnot specifických povrchů byla vyvinuta dvoustupňová syntéza kombinující řetězovou radikálovou polymerizaci a dodatečné postpolymerizační síťování<sup>[10,11]</sup>. Řetězovou radikálovou kopolymerizací divinylbenzenu a např. chlormethylstyrenu byl připraven primární sesíťovaný kopolymer, který byl v dalším kroku dále sesíťován Friedelovou-Craftsovou reakcí, při které jako elektrofil sloužily skupiny  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . Tato dvoustupňová syntéza poskytující PPN s hodnotami  $S_{\text{BET}}$  nejčastěji okolo  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  je ukázána ve Schématu 6.

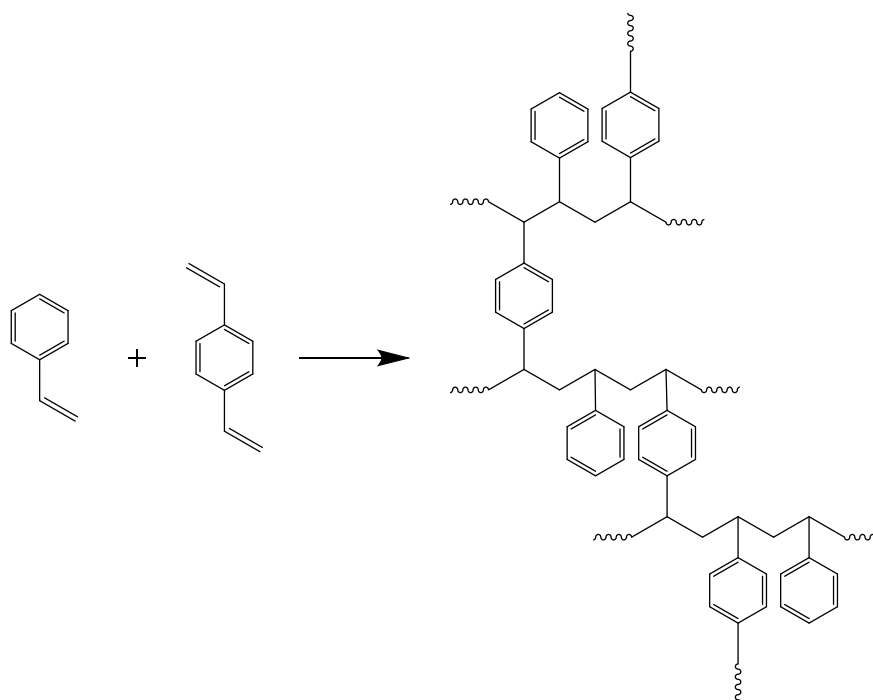


Schéma 5: Řetězová kopolymerizace styrenu a 1,4-divinylbenzenu na hustě sesítovaný polystyren s permanentní mikroporozitou.

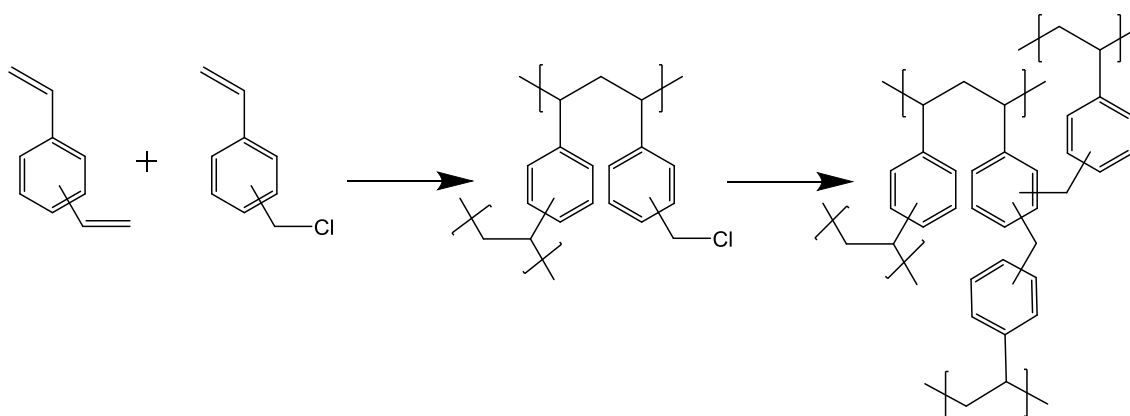


Schéma 6: Řetězová kopolymerizace divinylbenzenu a chlormethylstyrenu a následné postpolymerizační síťování pomocí Friedelovy-Craftsovy reakce.

Jistou nevýhodou PPN na bázi sesítovaného polystyrenu je alifatický charakter hlavních řetězců těchto sítí. Alifatické hlavní řetězce jsou částečně flexibilní, což nepřispívá k tvorbě permanentní porézní textury. Naše skupina na KFMCH PříF UK v nedávných letech vyvinula PPN, u kterých je tento nedostatek odstraněn. Vyvinuté PPN

mají charakter hustě propojených polyacetylenových sítí. Polyacetylenové PPN se částečně podobají sítím polystyrenovým, avšak obsahují nenasycené polyenové hlavní řetězce, které jsou výrazně rigidnější než nasycené řetězce alifatické. Příprava polyacetylenových sítí je opět založena na řetězové polymerizaci, a to konkrétně na řetězové koordinační polymerizaci ethynylarenů. O této polymerizační reakci pojednává následující kapitola.

## 2.3. Polyacetylenové PPN

Lineární monosubstituované polyacetyleny,  $-(CH=CR)-$  jsou polymery, jejichž hlavní řetězce obsahují mezi atomy uhlíků pravidelně se střídající jednoduché a dvojné vazby.  $\pi$ -elektrony hlavních řetězců jsou částečně delokalizované, což omezuje rotaci kolem jednoduchých vazeb hlavního řetězce a také způsobuje částečnou rigiditu těchto řetězců<sup>[12,13]</sup>. Lineární polyacetyleny většinou nelze připravit řetězovými radikálovými ani řetězovými iontovými polymerizacemi právě z důvodu  $\pi$ -konjugace dvojných vazeb, které by mohly způsobit delokalizaci nepárového elektronu nebo náboje aktivního centra a následné zastavení propagace. Proto se lineární polyacetyleny připravují většinou koordinační řetězovou polymerizací katalyzovanou komplexy a sloučeninami přechodných kovů. Příklad takové polymerizace je uveden ve Schématu 7 ukazující přípravu poly(fenylacetylen)u polymerizací fenylacetylenů.

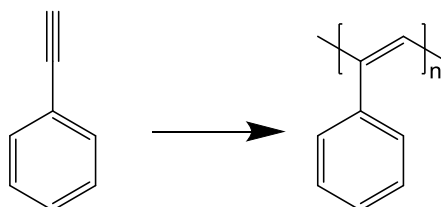


Schéma 7: Řetězová koordinační polymerizace fenylacetylenů na poly(fenylacetylen).

Aktivním růstovým centrem řetězové koordinační polymerizace acetylenů je komplex přechodného kovu, který nese jako jeden ze svých ligandů rostoucí řetězec, na který se koordinuje nová jednotka monomeru, která se později zapojí do rostoucího řetězce, jak je zobrazeno ve Schématu 8. Jako katalyzátory polymerizace monosubstituovaných acetylenů se používají komplexy wolframu, molybdenu, tantalu, palladia a rhodia.

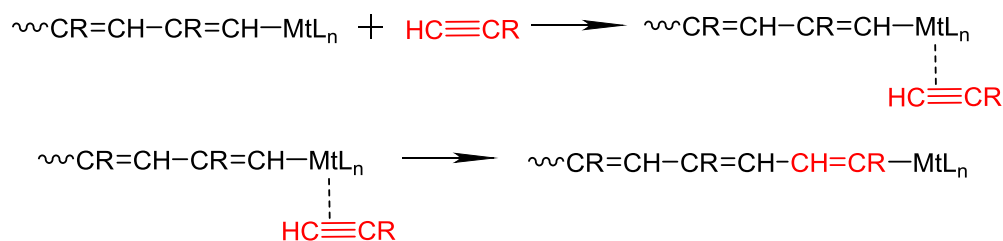


Schéma 8: Obecné schéma propagace koordinační katalyzované polymerizace monosubstituovaných acetylenů.

Preferovány jsou zejména katalyzátory na bázi komplexů rhodia, které jsou využívány hlavně při polymerizaci arylacetylenů<sup>[14,15]</sup>. Jejich hlavní výhodou je velká tolerance k širokému spektru funkčních skupin monomerů a k přítomnosti kyslíku a vzdušné vlhkosti. Jsou schopny katalyzovat polymerizaci v přítomnosti různých rozpouštědel (alkoholy, aminy, tetrahydrofuran) a tvoří stereoregulární polyacetyleny s převažující *cis* konfigurací dvojných vazeb řetězce a s preferovaným propojením monomerních jednotek způsobem Hlava-Pata<sup>[14]</sup>.

Za zhruba čtyřicet let intenzivního výzkumu v oblasti substituovaných polyacetylenů bylo připraveno několik set převážně rozpustných lineárních polymerů tohoto typu, u kterých byly studovány především fotofyzikální vlastnosti. Pro přípravu byly v naprosté většině případů využity koordinační řetězové polymerizace příslušných substituovaných acetylenů. Nicméně, ve speciálních případech se ukázaly vhodné jiné techniky. Monomery typu ethynylpyridinů byly úspěšně polymerizovány nekatalyzovanou spontánní kvarternizační polymerizací indukovanou vhodným kvarternizačním činidlem, např. alkylbromidem nebo alkyljodidem. Příklad této polymerizace je uveden ve Schématu 9, ukazujícím kvarternizační polymerizaci 4-ethynylpyridinu indukovanou ethylbromidem. Polymerizace poskytla poly(*N*-ethyl-4-ethynylpyridinium bromid), t.j. polyacetylen se substituenty typu kvarternizovaných pyridinových jader. Reakce probíhá zřejmě řetězovým iontovým mechanismem, kdy je ethynylová skupina monomeru aktivována v důsledku kvarternizace atomu dusíku alkylhalogenidem<sup>[16,17]</sup>.

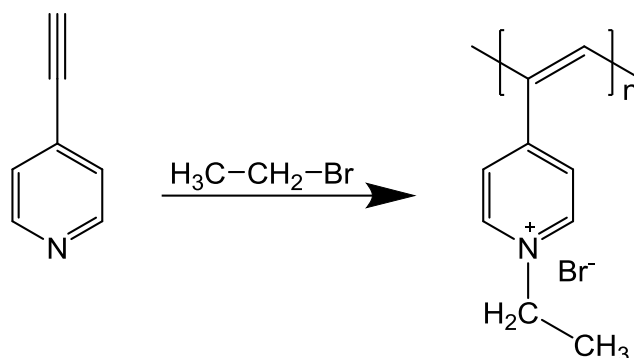


Schéma 9: Spontánní kvarternizační polymerizace 4-ethynylpyridinu na poly(*N*-ethyl-4-ethynylpyridinium bromid).

Řetězová koordinační polymerizace acetylenických monomerů popsaná jako metoda přípravy lineárních substituovaných polyacetylenů byla na našem pracovišti (KFMCH PřF UK) úspěšně transformována na reakci poskytující hustě propojené polyacetylenové sítě typu PPN. Pro polymerizaci byly použity aromatické monomery nesoucí více než jednu polymerizovatelnou koncovou ethynylovou skupinu. Jako vhodné katalyzátory polymerizace se ukázaly komplexy rhodia, zejména [Rh(NBD)acac], [Rh(COD)acac] a [Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub>. (NBD = norbornadien, COD = 1,5-cyklooktadien, acac = acetylacetonato)<sup>[18]</sup>. Detailně byla studována zejména homopolymerizace 1,4-diethynylbenzenu na poly(1,4-diethynylbenzen) probíhající podle Schématu 10<sup>[18,19]</sup>. Z pohledu kovalentní struktury byl poly(1,4-diethynylbenzen) tvořen z polyacetylenových hlavních řetězců rozsáhle sesítovaných 1,4-fenylenovými spojkami. Část monomerních jednotek poly(1,4-diethynylbenzen)u se však nepodílela na síťování, neboť u nich nedošlo ke zreagování obou ethynylových skupin. Tyto jednotky tvořily lineární jednotky sítě. Zastoupení lineárních jednotek v poly(1,4-diethynylbenzen)u klesalo a rozsah síťování naopak narůstal s prodlužující se dobou polymerizace a s rostoucí polymerizační teplotou. Jako nejvhodnější se ukázala teplota 75 °C a reakční doba 7 dní. Nejvyšších hodnot *S*<sub>BET</sub> bylo dosaženo, pokud polymerizace probíhala v prostředí dichlormethanu. S ohledem na nízký bod varu dichlormethanu (39,8 °C) však bylo třeba provádět polymerizace v zatavených silnostěnných ampulích. Polyacetylenové sítě typu PPN byly úspěšně připraveny též homopolymerizací dalších čistě uhlovodíkových di-, tri- a tetraethynylarenů [1,3-diethynylbenzen, 4,4'-diethynylbifenylyl, 1,3,5-triethynylbenzen a tetrakis(4-ethynylfenyl)methan]<sup>[20]</sup>. Hodnoty *S*<sub>BET</sub> čistě uhlovodíkových polyacetylenových

sítí se nejčastěji pohybovaly v intervalu 1000 až 1500 m<sup>2</sup>/g, přičemž sítě většinou obsahovaly jak mikropóry s průměrem 0,7 až 0,9 nm tak větší mesopóry s průměrem od 5 do 25 nm. K porositě polyacetylenových sítí přispívala jednak rigidita meziřetězcových spojek a jednak rigidita hlavních řetězců sítí. V tomto ohledu se polyacetylenové sítě zásadně odlišovaly od sítí připravených z divinylbenzenu, které obsahovaly flexibilní hlavní řetězce nepřispívající k tvorbě porézní textury (Schéma 5).

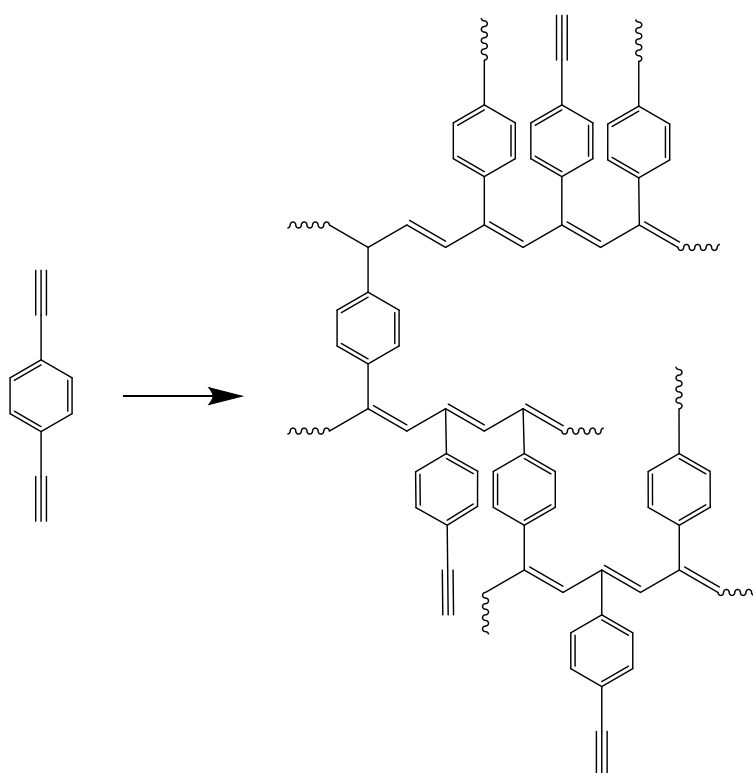


Schéma 10: Řetězová koordinační homopolymerizace 1,4-diethynylbenzenu na poly(1,4-diethynylbenzen)ovou síť typu PPN.

Pro zavedení heteroatomických funkčních skupin do polyacetylenových PPN byly použity dva rozdílné postupy. Metoda kopolymerizační využívala kopolymerizaci funkcionalizovaných monoethynylarenů s nefunkcionalizovanými diethynylarenovými síťovadly. Jako funkcionalizované monoethynylareny byly použity fenylacetyleny substituované v poloze 4 na jádře heteroatomickou skupinou. Jako síťovadlo sloužil buď

1,4-diethynylbenzen nebo 4,4'-diethynylbifeny<sup>[21]</sup>. Příklad kopolymerizační syntézy funkcionalizovaných polyacetylenových PPN je uveden ve Schématu 11. Homopolymerizační syntéza funkcionalizovaných polyacetylenových PPN využívala jako výchozí monomery funkcionalizované diethynylareny (Schéma 12). Úspěšně byly funkcionalizované PPN připraveny z monomerů typu 1,3-diethynylbenzenů substituovaných v poloze 5 nebo z monomerů obsahujících funkční skupinu přímo ve spojení [např. *N*-(4-ethynylbenziliden)(4-ethynylanilin) obsahující ve spojení azomethinovou skupinu]<sup>[5,22,23]</sup>.

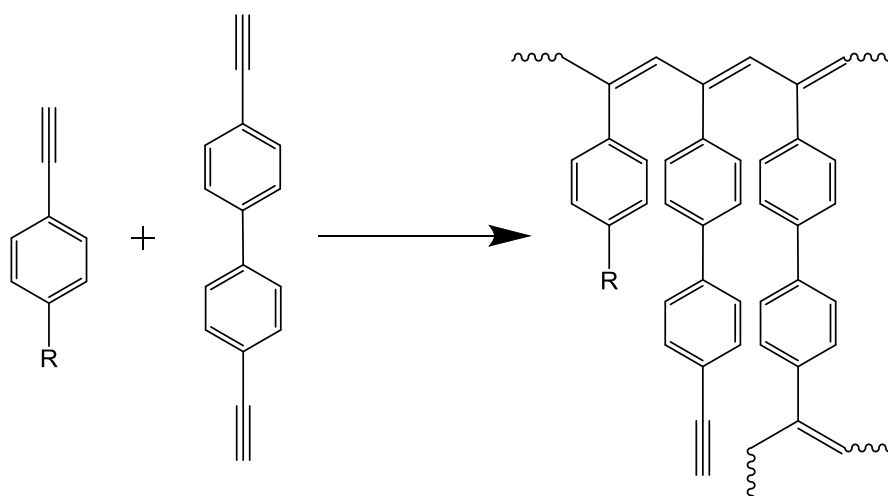


Schéma 11. Syntéza funkcionalizovaných polyacetylenových PPN cestou řetězové koordinační kopolymerizace. R= NPh<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH.

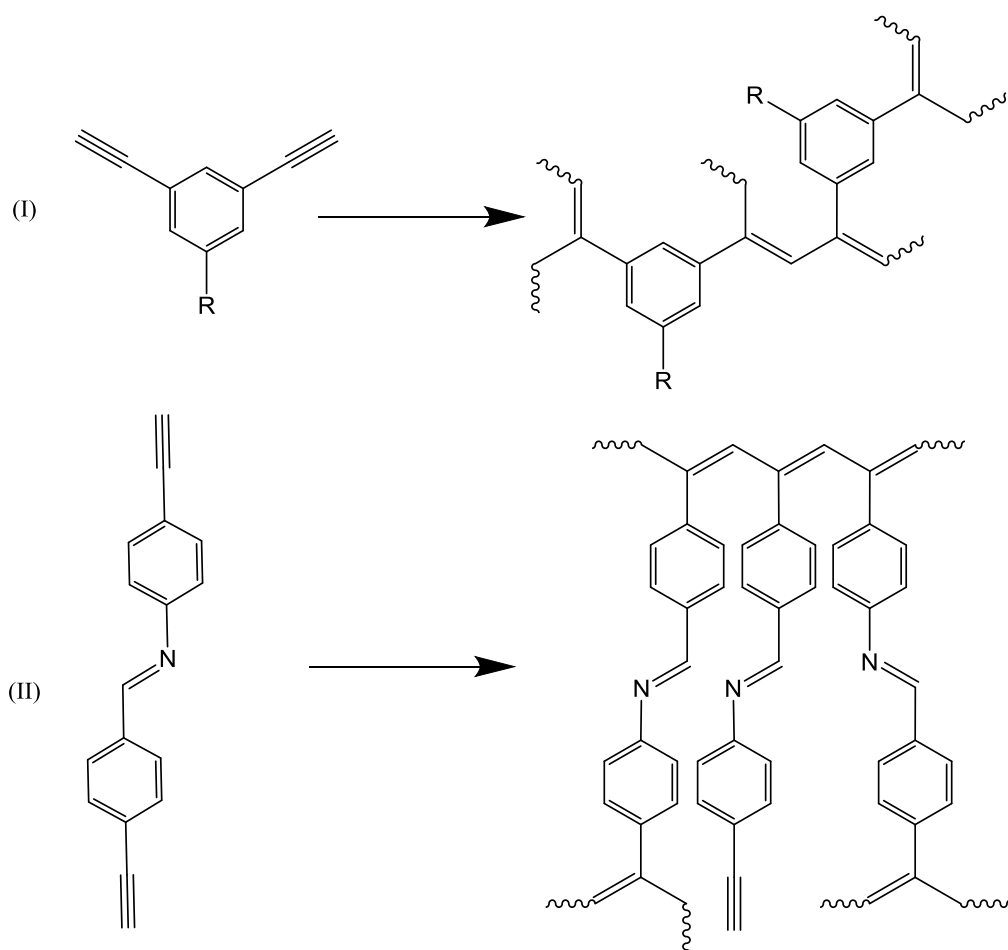


Schéma 12: Syntéza funkcionalizovaných polyacetylenových PPN cestou řetězové homopolymerizace (I) 5-substituovaných 1,3-diethynylbenzenů ( $R = F, Cl, Br, CH_2OH, NO_2, COOCH_3$ ) a (II) *N*-(4-ethynylbenziliden)(4-ethynylanilin)u.

Na našem pracovišti byl učiněn též pokus o využití spontánní kvarternizační polymerizace ethynylpyridinů pro syntézu polyacetylenových sítí typu PPN. Jako monomer byl pro tyto účely využit zejména 4-ethynylpyridin. Aby bylo dosaženo sesítované architektury produktu, byly jako kvarternizační činidla použity látky nesoucí dvě brommethylové skupiny. Nejúčinnějším kvarternizačním činidlem byl 1,4-bis(brommethyl)benzen, který kvantitativně transformoval 4-ethynylpyridin na vysoce kvarternizované polyacetylenové sítě propojené spojkami typu  $-CH_2PhCH_2-$ , jak je ukázáno ve Schématu 13. Navzdory vysokému stupni sesítování vykazovaly tyto sítě hodnoty  $S_{BET}$  maximálně v desítkách  $m^2/g$ . Příčinou mohla být nedostatečná rigidita spojek sítě obsahujících methylenové skupiny<sup>[24]</sup>.



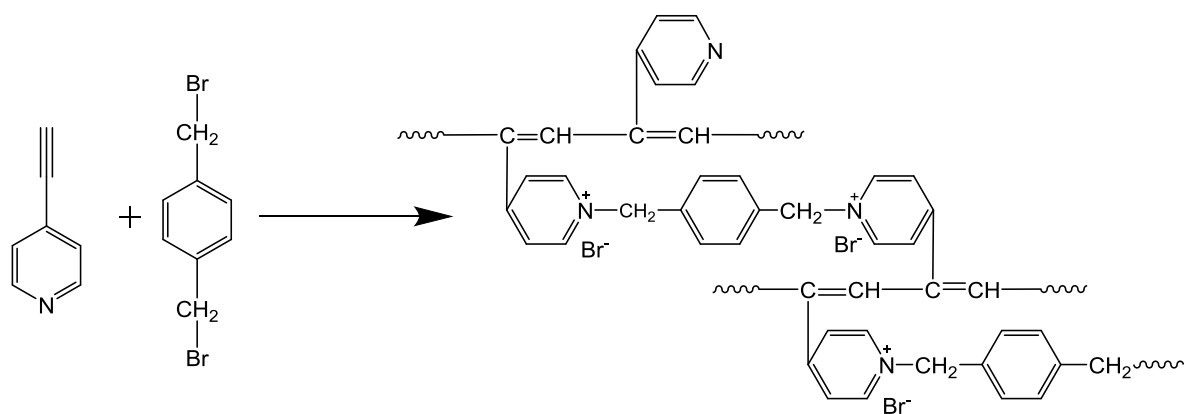


Schéma 13: spontánní kvarternizační polymerizace 4-ethynylpyridinu s 1,4-bis(brommethyl)benzenem použitým jako síťující kvarternizační činidlo.

Skutečnost, že syntéza popsaná ve Schématu 13 nevedla k produktům s požadovanými vlastnostmi, byla podmínkou k formulaci zadání této bakalářské práce, jejímž cílem bylo vyzkoušet a optimalizovat nově navržené postupy pro přípravu pyridinových PPN s vysokým specifickým povrchem.

### 3. Cíle práce

- Prostudovat možnost přípravy mikroporézních nebo mikro/mesoporézních polymerních sítí s vysokým obsahem pyridinových jednotek a s vysokými hodnotami specifických povrchů. Pro přípravu těchto sítí použít katalyzované řetězové koordinační homopolymerizace a kopolymerizace monomerů typu monoethynylpyridinů a diethynylpyridinů.
- Prostudovat možnost postpolymerizační kvarternizační transformace primárních pyridinových sítí na mikroporézní nebo mikro/mesoporézní sítě s jednotkami typu *N*-alkylpyridinia.
- Prostudovat možnost přímé jednostupňové přípravy kvarternizovaných mikroporézních nebo mikro/mesoporézních sítí s *N*-alkylpyridiniovými jednotkami a to cestou nekatalyzované spontánní kvarternizační polymerizace diethynylpyridinů.

## 4. Experimentální část

### 4.1 Použité chemikálie

#### Monomery

2,6-Diethynylpyridin, TCI Europe, 96%, (M1)

3,5-Diethynylpyridin, TCI Europe, 96%, (M2)

1,3-Diethynylbenzen, TCI Europe, 96%, (DEB)

2-Ethynylpyridin, TCI Europe, 95%, (M3)

3-Ethynylpyridin, TCI Europe, 98%, (M4)

4-Ethynylpyridin, Aldrich, 97%, (M5)

4,4'-Diethynylbifenyl, TCI Europe, 98%, (DEBPh)

všechny monomery byly použity bez přečištění

#### Katalyzátor

Acetylacetonato(norbornadien)rhodium, [Rh(NBD)acac], TCI Europe

#### Rozpouštědla a ostatní chemikálie

Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), VWR chemicals, pro polymerizaci byl predestilován z  $\text{P}_2\text{O}_5$

*N,N*-Dimethylformamid (DMF), Aldrich 99,9%, použit bez přečištění

Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), VWR chemicals, použit bez přečištění

Ethylbromid (EtBr), Aldrich, 98%, použit bez přečištění

## 4.2 Polymerizace

### 4.2.1 Homopolymerizace

Všechny homopolymerizace monomerů M1 a M2 byly provedeny v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  v atmosféře argonu při teplotě 75 °C, jako katalyzátor byl použit  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ . Počáteční koncentrace monomerů byly vždy stejné  $[\text{MON}] = 0,8 \text{ mol/l}$  a koncentrace katalyzátoru byla buď 50 mmol/l nebo 8 mmol/l. Polymerizace byly zahájeny smísením roztoku monomeru s roztokem katalyzátoru v silnostěnné ampuli, která byla následně zatavena pod argonem. Zatavené ampule byly uchovávány v sušárně vyhřívané na 75 °C po dobu 7 dní. Produkt polymerizace vznikl jako totálně nerozpustná polymerní síť, která byla po ukončení reakce převedena na fritu a opakovaně promývána dichlormethanem. Produkt byl následně vysušen pod vakuem za laboratorní teploty do konstantní hmotnosti. Výtěžek polymerní sítě,  $Y$ , byl určen gravimetricky.

### 4.2.2 Kopolymerizace

Kopolymerizace komonomerů M1 nebo M2 s komonomerem 1,3-diethynylbenzenem a komonomerů M3, M4 nebo M5 s komonomerem 4,4'-diethynylbifenylem byly provedeny v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  při teplotě 75 °C, jako katalyzátor byl použit  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ . Počáteční koncentrace každého komonomeru byla 0,84 mol/l a počáteční koncentrace katalyzátoru byla vždy 50 mmol/l. Kopolymerizace byly zahájeny smísením roztoku komonomerů s roztokem katalyzátoru v silnostěnné ampuli, která byla následně zatavena pod argonem. Zatavené ampule byly uchovány v sušárně vyhřívané na 75 °C po dobu 7 dní. Produkt kopolymerizace vznikl jako totálně nerozpustná polymerní síť, která byla po ukončení reakce převedena na fritu a opakovaně promývána dichlormethanem. Produkt byl následně vysušen pod vakuem za laboratorní teploty do konstantní hmotnosti. Výtěžek kopolymerní sítě,  $Y$ , byl určen gravimetricky.

## 4.3 Postpolymerizační kvarternizace

Postpolymerizační kvarternizace polymerních sítí  $\text{P}(\text{M1})$ ,  $\text{P}(\text{M2})$ ,  $\text{P}(\text{M1-co-DEB})$ ,  $\text{P}(\text{M2-co-DEB})$ ,  $\text{P}(\text{M3-co-DEBPh})$ ,  $\text{P}(\text{M4-co-DEBPh})$  a  $\text{P}(\text{M5-co-DEBPh})$  ethylbromidem probíhaly v prostředí DMF při teplotě 100 °C. Počáteční koncentrace všech polymerních

síť byla 0,8 mol/l (vztaženo na monomerní jednotku síť) a počáteční koncentrace ethylbromidu byla 8 mol/l. Postpolymerizační kvarternizace byla zahájena dispergací polymerní síť v DMF a následným přidáním ethylbromidu v silnostěnné ampuli, která byla zatavena pod argonem. Zatavené ampule byly uloženy do sušárny vyhřívané na 100 °C po dobu 7 dní. Produkt byl dekantován methanolem a přes noc míchán v methanolu. Polymerní síť byla kvantitativně převedena na fritu a promývána methanolem. Produkt byl při laboratorní teplotě vysušen pod vakuem do konstantní hmotnosti.

## 4.4 Spontánní kvarternizační polymerizace

Spontánní nekatalyzovaná kvarternizační polymerizace monomerů M1 nebo M2 s kvarternizačním činidlem ethylbromidem probíhala v prostředí DMF při teplotě 100 °C. Počáteční koncentrace monomeru byla 0,46 mol/l a počáteční koncentrace ethylbromidu byla 1,6 mol/l. Spuštění spontánní kvarternizační polymerizace proběhlo smísením roztoků monomeru a ethylbromidu v silnostěnné ampuli, která byla následně zatavena pod argonem. Takto zatavená ampule byla umístěna do sušárny vyhřáté na 100 °C po dobu 14 dní. Vzniklá nerozpustná polymerní síť byla izolována a promývána methanolem za stálého míchání přes noc. Poté byla polymerní síť izolována na fritě, kde byla znovu promyta methanolem a dále při laboratorní teplotě vysušena pod vakuem do konstantní hmotnosti. Výtěžek polymerní síť,  $Y$ , byl určen gravimetricky.

## 4.5 Metody

### 4.5.1 Adsorpční a desorpční izotermy dusíku

Texturní charakteristiky polymerních sítí byly určeny pomocí metody měření adsorpčních a desorpčních izoterem  $N_2$  při teplotě 77 K na přístroji Triflex V4.02 od firmy Micrometrics. Nejdříve byly vzorky odplyněny ve vakuu za teploty 353 K, (zbytkový tlak po odplynění nepřesahoval hodnotu 1 Pa) a poté se měřily adsorpční a desorpční izotermy dusíku, a to jako závislost adsorbovaného množství dusíku na relativním tlaku dusíku  $p/p_0$  v intervalu 0 – 0,99 ( $p_0 = 101\,325$  Pa). Z naměřených adsorpčních a desorpčních izoterem byly vypočítány texturní charakteristiky polymerních sítí: specifický povrch,  $S_{BET}$ , určený metodou Brunauera, Emmeta a Teller z adsorbovaného množství dusíku

v intervalu relativních tlaků  $p/p_0 = 0,05 - 0,25$ , objem mikropórů,  $V_{\text{mikro}}$ , a celkový objem pórů,  $V_{\text{tot}}$ . Hodnota  $V_{\text{mikro}}$  byla odečtena při hodnotě relativního tlaku dusíku  $p/p_0 = 0,1$  a hodnota  $V_{\text{tot}}$  při hodnotě  $p/p_0 = 0,99$ . Při výpočtu byla použita hodnota hustoty kapalného dusíku při teplotě 77 K,  $\rho = 0,806 \text{ g/cm}^3$ , která byla převzata z tabulek<sup>[25]</sup>. Měření adsorpčních a desorpčních izoterem a výpočet  $S_{\text{BET}}$  provedla Bogdana Bashta, PhD. z KFMCH PřF UK. Výpočty hodnot  $V_{\text{mikro}}$  a  $V_{\text{tot}}$  byly provedeny autorkou bakalářské práce.

#### **4.5.2 $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR spektroskopie**

Metoda  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR ( $^{13}\text{C}$  Cross-Polarization Magic Angle Spinning) spektroskopie byla použita při charakterizaci nerozpustných polymerních sítí. Měření probíhalo na spektrometru Bruker Avance III HD 500 US/WB. Rotační frekvence byla 18 kHz, při které se nežádoucí vedlejší signály nachází mimo námi sledovaný interval chemických posunů  $\delta = 0\text{--}200 \text{ ppm}$ . Všechna měření spekter  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR provedl Ing. Jiří Brus, PhD. z ÚMCH AV ČR.

#### **4.5.3 Elementární analýza**

Stanovení obsahu dusíku a bromu v polymerních sítích bylo provedeno v servisní laboratoři VŠCHT. Dusík byl stanoven na přístroji Elementar vario EL Cube od firmy Elementar a brom metodou argentometrické titrace zmineralizovaného vzorku.

## 5. Výsledky a diskuze

### 5.1 Sítě připravené katalyzovanou polymerizací diethynylpyridinů

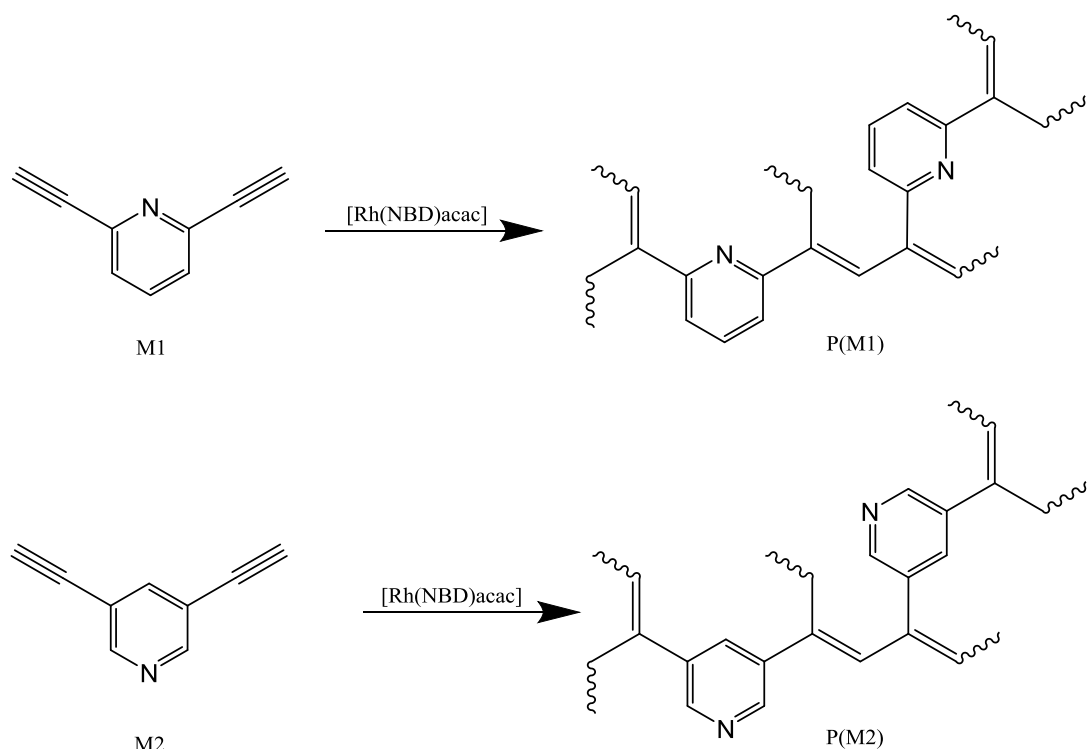


Schéma 14: Řetězová katalyzovaná homopolymerizace monomerů M1 a M2 na polymerní síť P(M1) a P(M2).

V rámci této kapitoly je popisována příprava a charakterizace polymerních sítí připravených katalyzovanou polymerizací 2,6-diethynylpyridinu (M1) a 3,5-diethynylpyridinu (M2) probíhající podle Schématu 14. Monomery M1 a M2 obsahují dvě polymerizovatelné ethynylové skupiny, které jsou ve vzájemné poloze *meta*. V monomeru M1 jsou ethynylové skupiny umístěny na atomech uhlíku sousedících s atomem dusíku pyridiniového kruhu, v monomeru M2 jsou tyto ethynylové skupiny umístěny v poloze *meta* vůči atomu dusíku pyridinu. Monomery M1 a M2 byly nezávisle

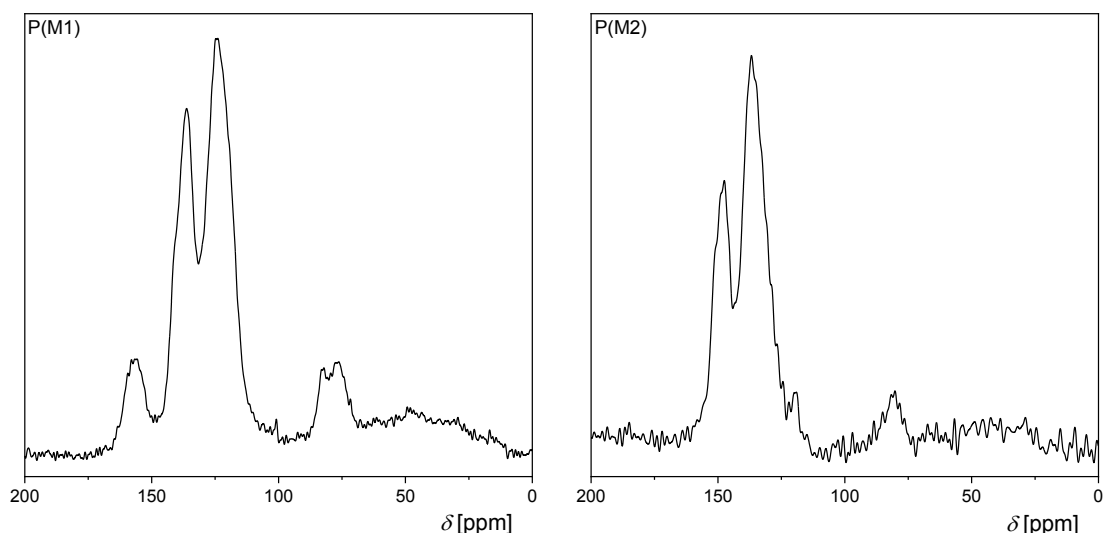
homopolymerizovány cestou řetězové koordinační polymerizace s použitím katalyzátoru [Rh(NBD)acac]. Jelikož monomery obsahovaly dvě polymerizovatelné ethynylové skupiny, očekávali jsme, že touto řetězovou polymerizací vznikne polymerní síť, ve které budou polyacetylenové hlavní řetězce propojeny pyridindiylovými spojkami. Vlastní polymerizace byly provedeny při dvou různých koncentracích katalyzátoru, 8 mmol/l a 50 mmol/l. Ve všech případech byla jediným produktem polymerizace polymerní síť, která byla totálně nerozpustná jak v polymerizačním rozpouštědle ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), tak v tetrahydrofuranu a methanolu. Výtěžky jednotlivých polymerních sítí a jejich texturní charakteristiky jsou uvedeny v Tab. 1. Ukázalo se, že polymerizační systémy s vyšší koncentrací katalyzátoru (50 mmol/l) poskytly vysoké výtěžky požadovaných polymerních sítí, poly(2,6-diethynylpyridin)u, P(M1), a poly(3,5-diethynylpyridin)u, P(M2). Při snížení koncentrace polymerizačního katalyzátoru došlo však k výraznému poklesu výtěžků P(M1) a P(M2) (pouze 25 a 50 %). Domníváme se, že při polymerizacích monomerů M1 a M2 docházelo kromě žádoucí interakce molekul katalyzátoru s ethynylovými skupinami též k polymerizačně neproduktivní interakci katalyzátoru s částečně bazickými atomy dusíku pyridinového kruhu. Tato interakce zřejmě snižovala polymerizační účinnost katalyzátoru, což se výrazně projevilo v polymerizačních systémech s nízkou koncentrací katalyzátoru nízkým výtěžkem polymerního produktu. Z údajů v Tab. 1 vyplývá, že při polymerizaci monomeru M2 bylo dosahováno vyšších výtěžků než při polymerizaci monomeru M1. Nižší polymerizovatelnost monomeru M1 zřejmě odráží skutečnost, že se ethynylové skupiny tohoto monomeru nachází v těsném sousedství atomu dusíku pyridinu. Účinnost koordinace katalyzátoru k ethynylové skupině M1 může být tak výrazněji snižována kompetitivní koordinací katalyzátoru k dusíkovému atomu pyridinu.



Tab. 1. Výtěžek,  $Y$ , specifický povrch,  $S_{\text{BET}}$ , objem mikropórů,  $V_{\text{mikro}}$ , a celkový objem pórů,  $V_{\text{tot}}$ , polymerních sítí připravených homopolymerizací monomeru M1 a monomeru M2 při použití katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  o různé počáteční koncentraci,  $[\text{KAT}]$  v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  při teplotě  $75\text{ }^\circ\text{C}$  a reakční době 7 dní. Počáteční koncentrace monomeru  $0,8\text{ mmol/l}$ .

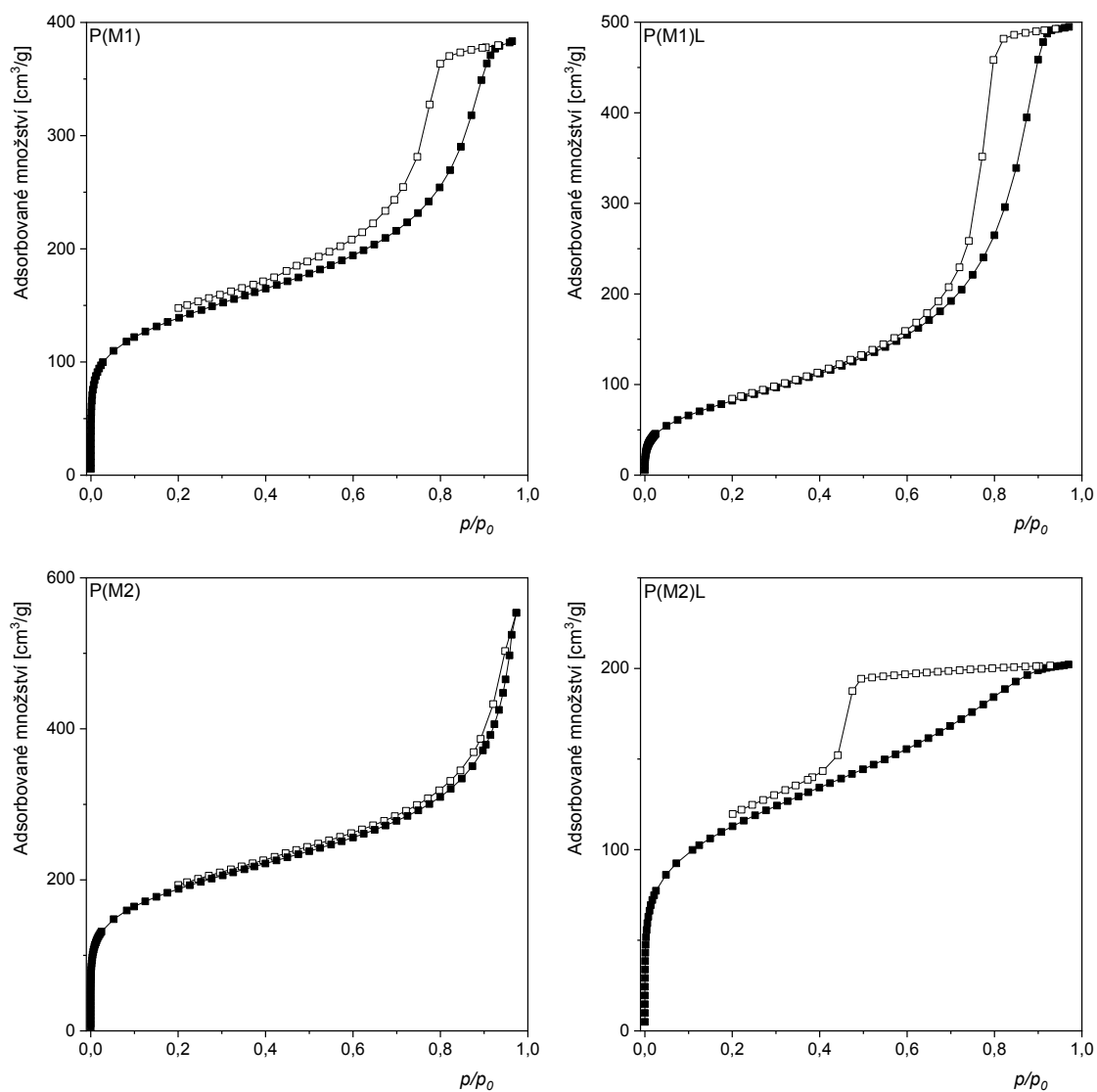
Kód polymerní sítě	$[\text{KAT}]$ mmol/l	$Y$ [%]	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_{\text{mikro}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{tot}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
P(M1)	50	86	493	0,19	0,60
P(M1)L	8	25	308	0,10	0,77
P(M2)	50	100	669	0,26	0,86
P(M2)L	8	50	404	0,15	0,31

Polymerní sítě P(M1), P(M1)L, P(M2) a P(M2)L z Tab. 1 byly hnědé nebo žlutohnědé látky, které bylo snadné v třecí misce rozdrtit na jemný prášek. Obsah pyridinových jader ve všech připravených sítích činil  $7,86\text{ mmol/g}$ . Sítě P(M1) a P(M2) byly charakterizovány metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektroskopie. Příslušná spektra (uvedena na Obr. 1) obsahovala široký strukturovaný signál v intervalu  $\delta = 100 - 170\text{ ppm}$ : tento signál odpovídá uhlíkům pyridinových jader a polyacetylenových hlavních řetězců. Spektra dále obsahovala méně výrazné signály v intervalu  $\delta = 68 - 90\text{ ppm}$  charakteristické pro uhlíky koncových ethynylových skupin. Tyto signály ukazují, že v případě některých monomerních jednotek zabudovaných do sítě došlo ke zreagování pouze jedné ethynylové skupiny, přičemž druhá ethynylovaná skupina zůstala nezreagována. Tyto jednotky představující lineární (nesíťující) jednotky nejsou pro jednoduchost uvedeny ve Schématu 14. V případě polymerní sítě P(M1) je patrný signál u hodnoty  $\delta = 157\text{ ppm}$ , který přísluší uhlíkům 2 a 6 pyridinového jádra, přes které je toto jádro připojeno k polyacetylenovým řetězcům. V případě polymerní sítě P(M2) obdobné charakteristické signály uhlíků navázaných přímo na polyacetylenové řetězce (uhlíky 3 a 5 pyridinového jádra) nejsou patrné, jelikož mají nižší hodnotu chemického posunu a nacházejí se tak v rámci intenzivního signálu v intervalu  $\delta = 100 - 160\text{ ppm}$ .



Obr. 1:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra polymerních sítí P(M1) a P(M2).

Polymerní sítě z Tab. 1, byly charakterizovány metodou adsorpčních a desorpčních izoterem  $\text{N}_2$  při 77 K. Na Obr. 2 jsou ukázány příslušné izotermy. Z Obr. 2 je zřejmé, že všechny polymerní sítě vykazovaly mikro/mesoporézní texturu. Přítomnost mikropórů v sítích je zřejmá z prudkého nárůstu množství adsorbovaného dusíku v intervalu relativních tlaků  $p/p_0 = 0 - 0,1$ . Přítomnost mesopórů, případně mezičásticového mesoporézního objemu ve vzorcích je patrná z narůstajícího množství adsorbovaného  $\text{N}_2$  při vyšších hodnotách  $p/p_0$  a z hysterezí adsorpčních a desorpčních izoterem. Hodnoty specifického povrchu určené metodou Brunaurera, Emmetta a Tellera,  $S_{\text{BET}}$ , objemy mikropórů,  $V_{\text{mikro}}$ , a celkový objem pórů,  $V_{\text{tot}}$ , jsou uvedeny v Tab. 1. Všechny sítě vykazovaly uspokojivé hodnoty  $S_{\text{BET}}$  v intervalu 308 – 669  $\text{m}^2/\text{g}$ , přičemž monomer M2 poskytoval sítě s mírně vyšší hodnotou  $S_{\text{BET}}$  než monomer M1. Texturní parametry sítí závisely též na koncentraci katalyzátoru použité při syntéze sítí. Polymerizační systémy s nižší koncentrací katalyzátoru poskytly sítě s mírně nižšími hodnotami  $S_{\text{BET}}$  a  $V_{\text{mikro}}$  než polymerizační systémy s vyšší koncentrací katalyzátoru (Tab. 1). Toto zjištění může odrážet skutečnost, že v polymerizačních systémech s nižší koncentrací katalyzátoru nedošlo k tak vysokému rozsahu sesít'ování jako v systémech s vyšší koncentrací katalyzátoru. Hodnoty  $V_{\text{tot}}$  nebyly koncentrací katalyzátoru ovlivňovány jednoznačným způsobem: u sítí připravených z M1 došlo důsledkem snížení koncentrace katalyzátoru při polymerizaci k nárůstu hodnoty  $V_{\text{tot}}$ , u sítí připravených z M2 byl tento trend právě opačný. Pro toto zjištění nemáme zatím vysvětlení.



Obr. 2: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy  $N_2$  (77 K) na sítích P(M1), P(M1)L, P(M2) a P(M2)L.

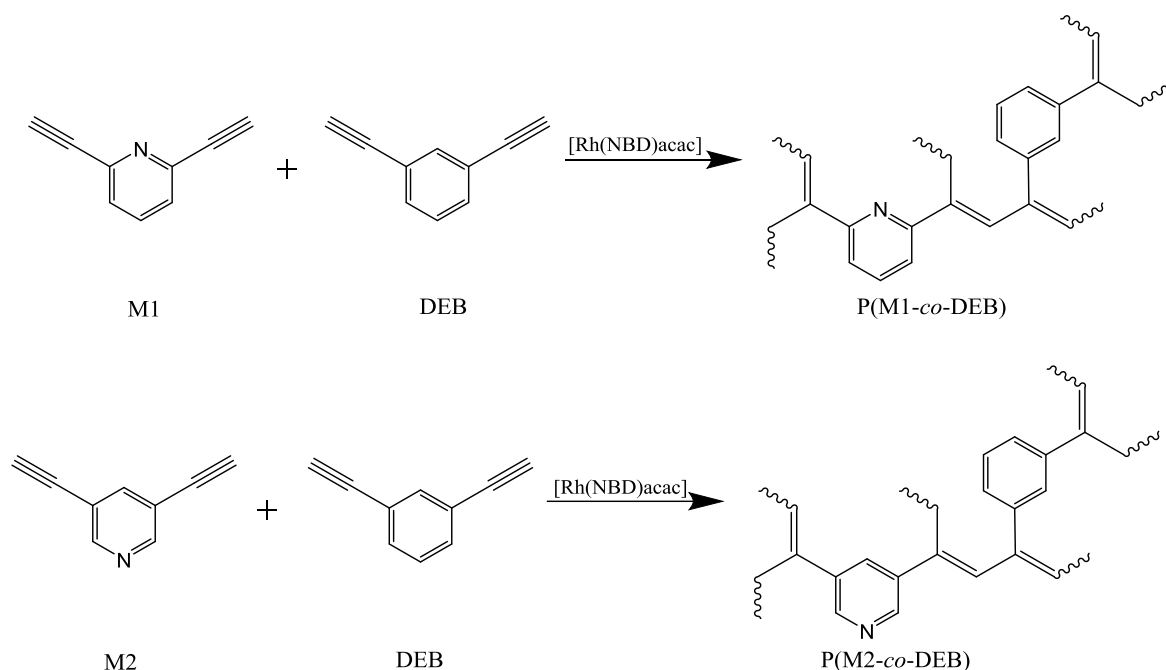


Schéma 15: Řetězová katalyzovaná kopolymerizace monomerů M1 a M2 s DEB na polymerní síť P(M1-co-DEB) a P(M2-co-DEB).

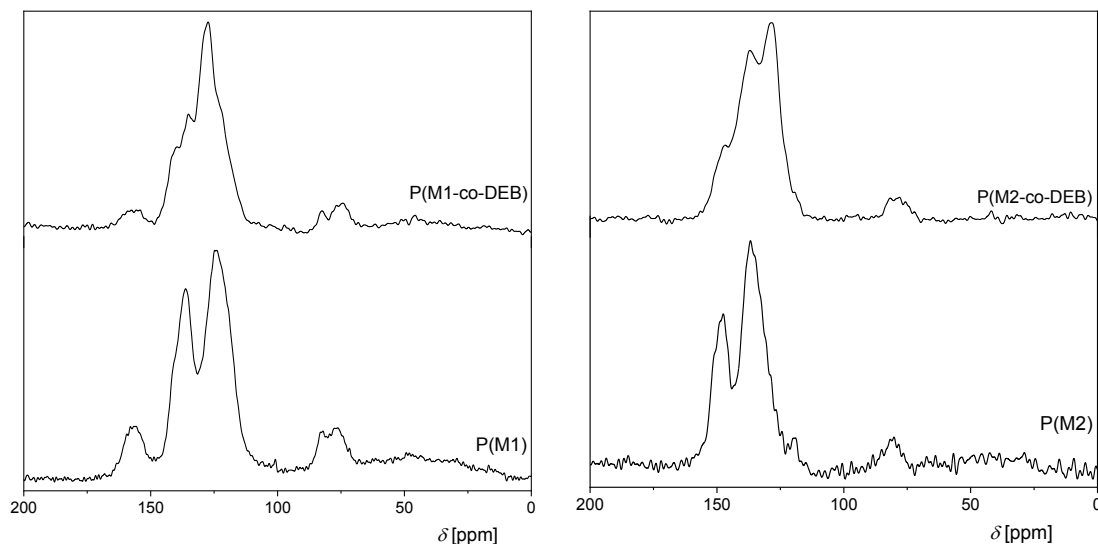
V návaznosti na úspěšnou homopolymerizaci monomerů M1 a M2 popsanou výše byla studována též řetězová koordinační kopolymerizace těchto monomerů s 1,3-diethynylbenzenem (DEB) (Schéma 15). DEB je čistě uhlovodíkový monomer obsahující na benzenovém jádře dvě polymerizovatelné ethynylové skupiny v poloze *meta*. Vzájemnou polohou ethynylových skupin je DEB strukturně podobný monomerům M1 a M2. Při kopolymerizacích byly použity násady o složení M1:DEB = 1:1 a M2:DEB = 1:1, koncentrace katalyzátoru byla vždy 50 mmol/l. Výsledky kopolymerizací jsou uvedeny v Tab. 2. Kopolymerizace poskytly kopolymerní síť P(M1-co-DEB) a P(M2-co-DEB) a to v kvantitativních výtěžcích. Z tohoto faktu je zřejmé, že komonomerní složení sítí odpovídalo komonomernímu složení polymerizačních násad. Obsah pyridinových jader v P(M1-co-DEB) a P(M2-co-DEB) činil 3,95 mmol/g.

Sítě P(M1-co-DEB) a P(M2-co-DEB) obdobně jako síť P(M1) a P(M2) vznikaly jako totálně nerozpustné látky, které byly rozmělněny na jemný prášek v třecí misce a jejich charakteristika byla provedena  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektroskopií. Na Obr. 3 jsou porovnávána  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra kopolymerních sítí se spektry odpovídajících homopolymerních sítí. Je zřejmé, že spektra sítí P(M1-co-DEB) a P(M2-co-DEB) vykazují částečně modifikovaný charakter signálu v intervalu  $\delta = 100 - 160$  ppm (v porovnání se

spektry homopolymerních sítí) a to v důsledku příspěvků atomů uhlíku jednotek vzniklých z DEB. Obdobně jako spektra homopolymerních sítí obsahují i  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra kopolymerních sítí signály v intervalu  $\delta = 68 - 90$  ppm charakteristické pro uhlíky nezreagovaných koncových ethynylových skupin.

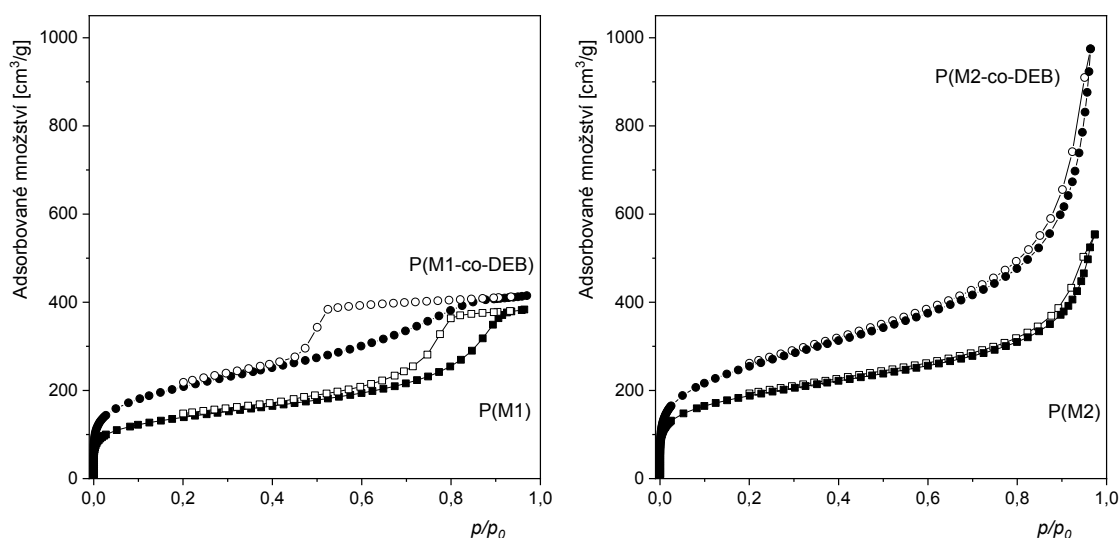
Tab. 2. Porovnání výtěžku,  $Y$ , specifického povrchu,  $S_{\text{BET}}$ , objemu mikropórů,  $V_{\text{mikro}}$ , a celkového objemu pórů,  $V_{\text{tot}}$ , polymerních sítí připravených jednak homopolymerizací monomerů M1 a M2 a jednak kopolymerizací těchto monomerů s DEB v molárním poměru 1:1 v násadě. Reakční podmínky: katalyzátor  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $75^\circ\text{C}$ , reakční doba 7 dní, celková koncentrace komonomerů  $0,84\text{ mol/l}$ , koncentrace katalyzátoru  $50\text{ mmol/l}$ .

Kód polymerní sítě	$Y$ [%]	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_{\text{mikro}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{tot}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
P(M1)	86	493	0,19	0,60
P(M1-co-DEB)	100	747	0,28	0,64
P(M2)	100	669	0,26	0,86
P(M2-co-DEB)	100	923	0,34	1,51



Obr. 3:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra polymerních sítí P(M1), P(M1-co-DEB), P(M2) a P(M2-co-DEB).

Kopolymerní sítě P(M1-*co*-DEB) a P(M2-*co*-DEB) byly texturně charakterizovány metodou adsorpčních a desorpčních izoterem N<sub>2</sub> při teplotě 77 K. Příslušné izotermy jsou zobrazeny na Obr. 4, kde jsou porovnány s izotermami pro homopolymerní sítě P(M1) a P(M2), texturní charakteristiky kopolymerních i homopolymerních sítí jsou uvedeny v Tab. 2. Z Obr. 4 je zřejmé, že charakter adsorpčních/desorpčních izoterem kopolymerních sítí je obdobný jako charakter izoterem pro příslušné homopolymerní sítě popsány výše. Nicméně, kopolymerní sítě vzniklé kopolymerizací komonomerů M1 a M2 s DEB vykazovaly vyšší specifický povrch (747 - 923 m<sup>2</sup>/g) a vyšší hodnoty  $V_{\text{mikro}}$  a  $V_{\text{tot}}$  než homopolymerní sítě vzniklé homopolymerizací monomerů M1 a M2. Vyšší hodnoty texturních parametrů kopolymerních sítí mohou odrážet vyšší rozsah sesíťování těchto sítí v důsledku přítomnosti jednotek vzniklých z dobře polymerizovatelného DEB<sup>[26]</sup>. Je však též možné, že nárůst hodnoty texturních parametrů kopolymerních sítí je dán nižším obsahem jednotek vzniklých z M1 nebo M2, což může snižovat rozsah interakcí dusíkového atomu pyridinových jednotek se segmenty sítě, které mohou negativně ovlivňovat porozitu sítí. Z Tab. 2 je také zřejmé, že obdobně jako u homopolymerních sítí i u kopolymerních sítí závisely texturní charakteristiky na poloze polymerizovatelných ethynylových skupin diethynylpyridinových monomerů. Kopolymerní síť P(M1-*co*-DEB) s jednotkami vzniklými z monomeru M1 (ethynylové skupiny sousedící s atomem dusíku pyridinu), vykazovala nižší hodnoty  $V_{\text{mikro}}$ ,  $V_{\text{tot}}$  a  $S_{\text{BET}}$ , než kopolymerní síť P(M2-*co*-DEB) s jednotkami vzniklými z monomeru M2, (ethynylové skupiny v polohách 3 a 5 oproti dusíku pyridinového jádra).



Obr. 4: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy  $N_2$  (77 K) na sítích P(M1), P(M1-co-DEB), P(M2) a P(M2-co-DEB).

## 5.2 Síť připravené katalyzovanou kopolymerizací monoethynylpyridinů

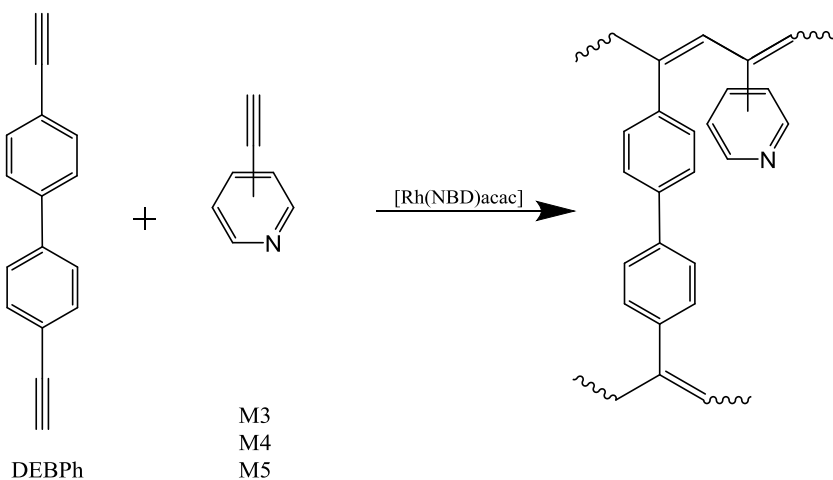


Schéma 16: Obecné schéma kopolymerizace monoethynylpyridinů s DEBPh.

Diethynylované monomery M1 a M2 použité pro syntézy popsané v Kap. 5.1 měly při tvorbě sítě dvojí funkci: (i) vnášely do sítě pyridinové segmenty a současně (ii) fungovaly jako síťovadlo. V návaznosti na Kap. 5.1 jsme se rozhodli prostudovat možnost přípravy sítí s pyridinovými segmenty též při použití monomerů typu monoethynylovaných pyridinů. Pro syntézu byly použity tři polohové izomery

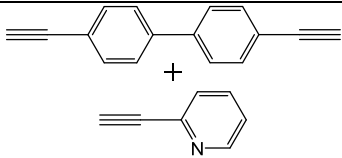
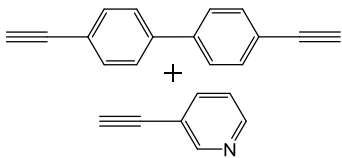
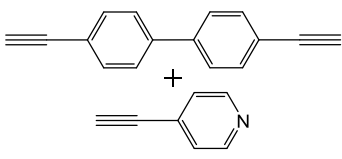
ethynylpyridinu: 2-ethynylpyridin (M3), 3-ethynylpyridin (M4) a 4-ethynylpyridin (M5). Jelikož mají tyto monomery pouze jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu, mohl by jejich řetězovou homopolymerizací vzniknout pouze lineární polymer nikoliv však polymerní síť. Aby bylo dosaženo tvorby sítě, byly monomery M3, M4 a M5 kopolymerizovány s čistě uhlovodíkovým diethynylovaným síťovadlem, konkrétně s 4,4'-diethynylbifenylem (DEBPh) (Schéma 16). Volba síťovadla vycházela z předchozích zkušeností našeho pracoviště<sup>[21]</sup>. Polymerizační násady měly složení M3:DEBPh = 1:1, M4:DEBPh = 1:1 a M5:DEBPh = 1:1, počáteční koncentrace katalyzátoru byla vždy 50 mmol/l. Řetězovou koordinační kopolymerizací komonomerů M3, M4 a M5 s komonomerem DEBPh katalyzovanou [Rh(NBD)acac] byly kvantitativně získány kopolymerní sítě P(M3-*co*-DEBPh), P(M4-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh). Výsledky kopolymerizací jsou uvedené v Tab. 3. Na základě kvantitativního výtěžku kopolymerních sítí je možno usuzovat, že komonomerní složení sítí odpovídalo komonomernímu složení polymerizačních násad. Obsah pyridinových jader v těchto sítích činil 3,27 mmol/g. Síť P(M3-*co*-DEBPh), P(M4-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh) obsahovaly pyridinová jádra výhradně jako postranní skupiny lineárních jednotek, čímž se lišily od sítí s jednotkami vzniklými z M1 a M2, kde se pyridinová jádra nacházela převážně jako součást síťujících jednotek.

Obr. 5 ukazuje <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra kopolymerních sítí P(M3-*co*-DEBPh), P(M4-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh). Všechna spektra obsahovala široký signál u  $\delta = 115 - 150$  ppm odpovídající uhlíkům pyridinových a benzenových jader DEBPh a hlavních polyacetylenových řetězců. <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra kopolymerních sítí P(M4-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh) prakticky neobsahovala signály v intervalu  $\delta = 65 - 90$  ppm charakteristické pro nezreagované ethynylové skupiny. Domníváme se tedy, že při syntéze došlo k přeměně všech ethynylových skupin komonomerů M4, M5 a DEBPh na polyacetylenové jednotky hlavních řetězců. <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrum sítě P(M3-*co*-DEBPh) obsahovalo signál v intervalu  $\delta = 65 - 90$  ppm, i když byl tento signál málo intenzivní. V síti P(M3-*co*-DEBPh) byly tedy přítomné nezreagované ethynylové skupiny, které se logicky mohly nacházet pouze na jednotkách vzniklých z diethynylovaného DEBPh. Rozsah síťování P(M3-*co*-DEBPh) byl tedy nižší než rozsah síťování ostatních dvou sítí. Toto zjištění zřejmě odráží fakt, že komonomer M3 obsahuje ethynylovou skupinu v těsném sousedství atomu dusíku pyridinu. Účinnost koordinace

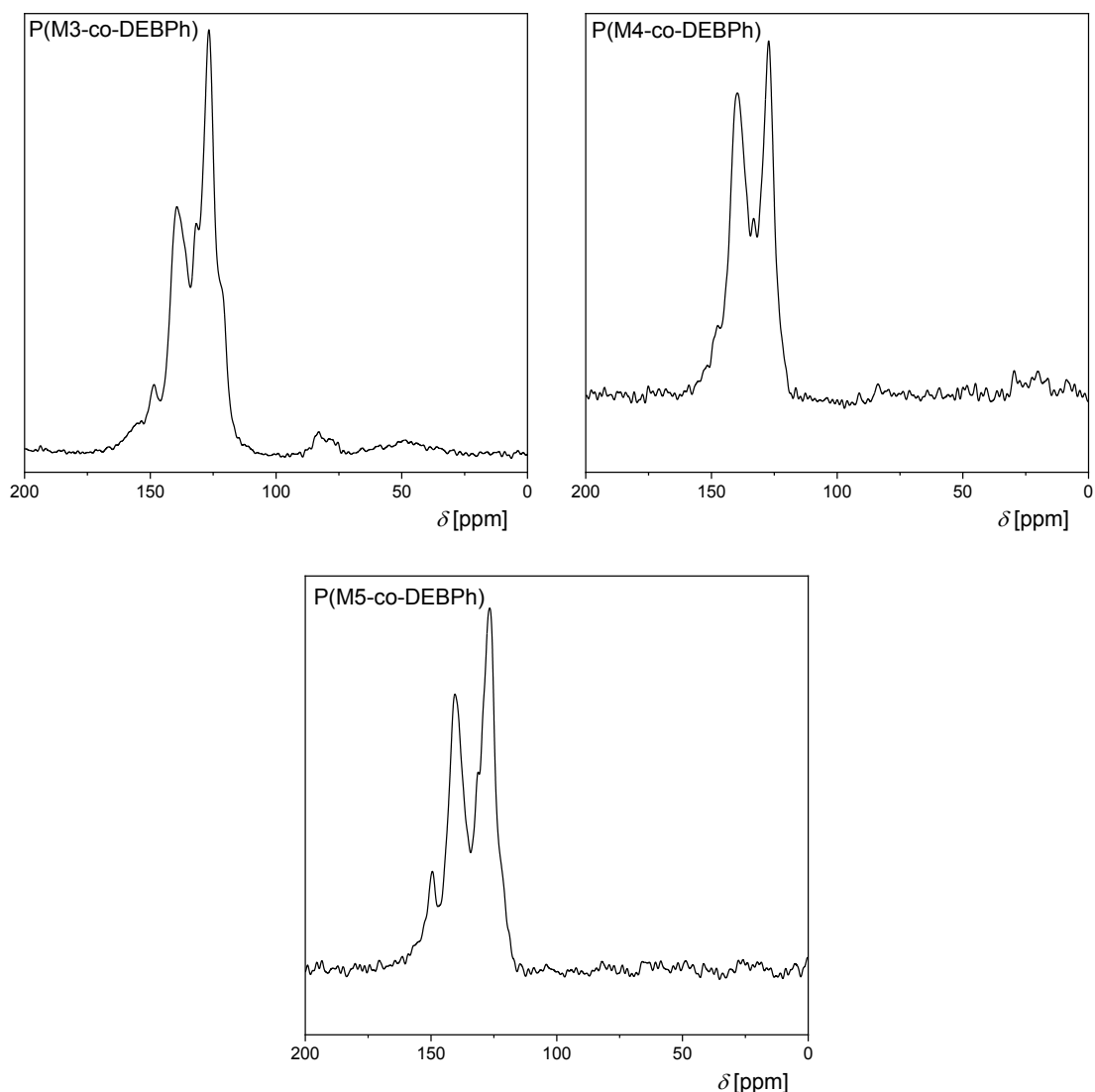


katalyzátoru k ethynylové skupině M3 může být tak snižována kompetitivní koordinací katalyzátoru k dusíkovému atomu, jak to bylo již popsáno pro polymerizaci monomeru M1 (Kap. 5.1). Tato kompetitivní koordinace mohla způsobit celkový pokles polymerizační účinnosti katalyzátoru a tím pádem i méně účinnou polymerizaci obou ethynylových skupin síťujícího komonomeru DEBPh.

Tab. 3. Specifický povrch,  $S_{\text{BET}}$ , objem mikropórů,  $V_{\text{mikro}}$ , a celkový objem pórů,  $V_{\text{tot}}$ , kopolymerních sítí připravených kopolymerizací komonomerů M3, M4 a M5 s DEBPh (molární poměr 1:1 v násadě). Reakční podmínky: katalyzátor  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 75 °C, reakční doba 7 dní, celková koncentrace komonomerů 0,84 mol/l, koncentrace katalyzátoru 50 mmol/l.

Kód polymerní sítě	Použité komonomery	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{tot}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
P(M3- <i>co</i> -DEBPh)		a)	a)	a)
P(M4- <i>co</i> -DEBPh)		777	0,29	1,34
P(M5- <i>co</i> -DEBPh)		845	0,32	1,68

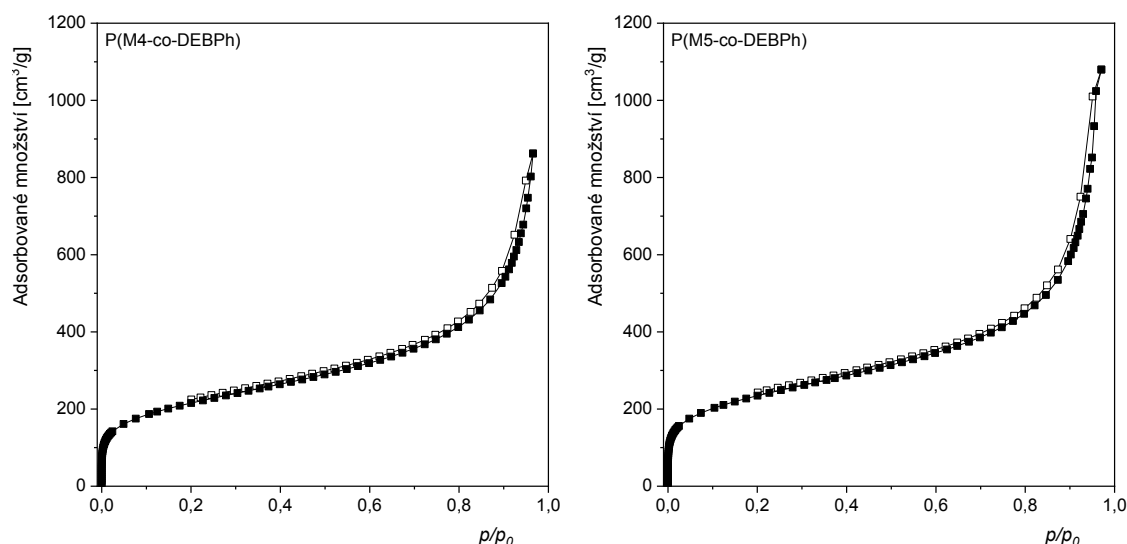
<sup>a)</sup>Neporézní



Obr. 5:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra kopolymerních sítí P(M3-*co*-DEBPh), P(M4-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh).

U kopolymerních sítí P(M3-*co*-DEBPh), P(M4-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh) byly proměřeny texturní charakteristiky metodou adsorpčních a desorpčních izoterem  $\text{N}_2$  při teplotě 77 K. Texturní charakteristiky jsou uvedeny v Tab. 3 a příslušné izotermy jsou zobrazeny na Obr. 6. Kopolymerní síť P(M4-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh) vykazovaly mikro/mesoporézní charakter s vysokými hodnotami  $S_{\text{BET}}$  ( $777 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $845 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a  $V_{\text{tot}}$  ( $1,34$  a  $1,68 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), přičemž hodnoty pro P(M5-*co*-DEBPh) byly mírně vyšší než hodnoty pro P(M4-*co*-DEBPh). Síť P(M3-*co*-DEBPh) nevykazovala měřitelnou adsorpci  $\text{N}_2$ , byla tedy neporézní. Neporézní charakter byl prokázán i u opakovaně syntetizované sítě

P(M3-*co*-DEBPh). Domníváme se, že absence porozity u P(M3-*co*-DEBPh) je dána nižší mírou sesít'ování P(M3-*co*-DEBPh) v porovnání s P(M4-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh), jak bylo diskutováno výše.



Obr. 6: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy N<sub>2</sub> (77 K) na kopolymerních sítích P(M4-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh).

### 5.3 Postpolymerizační kvarternizace sítí s pyridinovými jednotkami

Polymerní síť popsané v Kap. 5.1 a Kap. 5.2 byly postpolymerizačně kvarternizovány s cílem modifikovat pyridinové jednotky sítí na iontové jednotky typu *N*-alkylpyridium halogenidu. Jako kvarternizační činidlo byl zvolen ethylbromid, EtBr. Kvarternizace probíhala jako heterogenní reakce, kdy síť dispergovaná v DMF reagovala s rozpuštěným EtBr, jak je uvedeno v Kap. 4.3. Počáteční molární poměr pyridinových jednotek sítě ku EtBr byl 1:2. Nadbytek kvarternizačního činidla měl podpořit kvarternizaci atomu dusíku pyridinových jednotek. U kvarternizovaných sítí byl sledován: (i) dosažený rozsah kvarternizace (t.j. molární frakce pyridinových jednotek sítě, které byly úspěšně kvarternizovány) a (ii) texturní parametry a jejich změna v porovnání s parametry původních nekvarternizovaných sítí. Rozsah kvarternizace byl primárně určen na základě elementární analýzy, která poskytla molární poměr Br:N v kvarternizovaných sítích.

### 5.3.1 Postpolymerizační kvarternizace sítí s diethynylpyridinovými jednotkami

V rámci této kapitoly byla studována kvarternizace sítí obsahujících jednotky vzniklé z M1 a M2. Jednalo se konkrétně o sítě P(M1), P(M2), P(M1-co-DEB) a P(M2-co-DEB) (Tab. 2). Ukázalo se, že na účinnost kvarternizace měl zásadní vliv typ pyridinových jednotek přítomných v sítích. Kvarternizace sítí P(M1) a P(M1-co-DEB) byla neúspěšná: elementární analýza neprokázala přítomnost Br v sítích P(M1) a P(M1-co-DEB) po jejich reakci s EtBr. Oproti tomu kvarternizace sítí P(M2) a P(M2-co-DEB) proběhla úspěšně za vzniku kvarternizovaných polymerních sítí P(M2)-K<sub>p</sub> a P(M2-co-DEB)-K<sub>p</sub> (Tab. 4). Pro obě sítě poskytla elementární analýza hodnoty molárních poměrů Br:N = 1.

Tab. 4: Specifický povrch,  $S_{\text{BET}}$ , objem mikropórů,  $V_{\text{mikro}}$ , a celkový objem pórů,  $V_{\text{tot}}$ , původních a postpolymerizačně kvarternizovaných polymerních sítí obsahujících jednotky vzniklé z diethynylpyridinů.

Kód polymerní sítě	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{tot}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
P(M2)	669	0,26	0,86
P(M2)-K <sub>p</sub>	331	0,12	0,54
P(M2-co-DEB)	923	0,34	1,51
P(M2-co-DEB)-K <sub>p</sub>	592	0,22	1,10

Obr. 7 ukazuje <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra kvarternizovaných sítí P(M2)-K<sub>p</sub> a P(M2-co-DEB)-K<sub>p</sub> v porovnání s odpovídajícími původními sítěmi. Ukázalo se, že v důsledku kvarternizace, t.j. v důsledku přeměny pyridinových jednotek na jednotky typu alkylnpyridinia, došlo k částečné změně charakteru širokého pásu v oblasti  $\delta = 110 - 160$  ppm. Klíčovým důkazem úspěšné kvarternizace jsou však signály alifatických uhlíků ethylové skupiny kvarternizující dusík pyridinu, které jsou velmi dobře zřetelné v <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrech obou kvarternizovaných sítí:  $\delta = 58$  ppm (CH<sub>2</sub>) a  $\delta = 16$  ppm (CH<sub>3</sub>). Poloha signálu uhlíků skupin CH<sub>2</sub> ( $\delta = 58$  ppm) dále ukazuje, že

ethylové skupiny se v sítích nacházejí navázané na atom dusíku pyridinových jednotek a nikoliv jako součást volného EtBr, který by byl pouze adsorbován na povrchu sítě. U volného EtBr se totiž signál uhlíku skupiny CH<sub>2</sub> nachází u hodnoty  $\delta = 28$  ppm<sup>[27]</sup>. Z Obr. 7 je dále zřejmé, že <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra obou kvarternizovaných sítí neobsahují signály v oblasti  $\delta = 65 - 90$  ppm, které by odpovídaly uhlíkům nezreagovaných ethynylových skupin (tyto signály jsou naopak patrné ve spektrech původních sítí). Nezreagované ethynylové skupiny přítomné v původních sítích P(M2) a P(M2-*co*-DEB) tedy evidentně doreagovaly v průběhu kvarternizace. Je možné, že doreagování proběhlo mechanismem spontánní polymerizace po aktivaci pyridinových segmentů pomocí EtBr. O spontánní polymerizaci ethynylových skupin na pyridinovém jádru probíhající v důsledku kvarternizace pojednává Kap. 5.4.

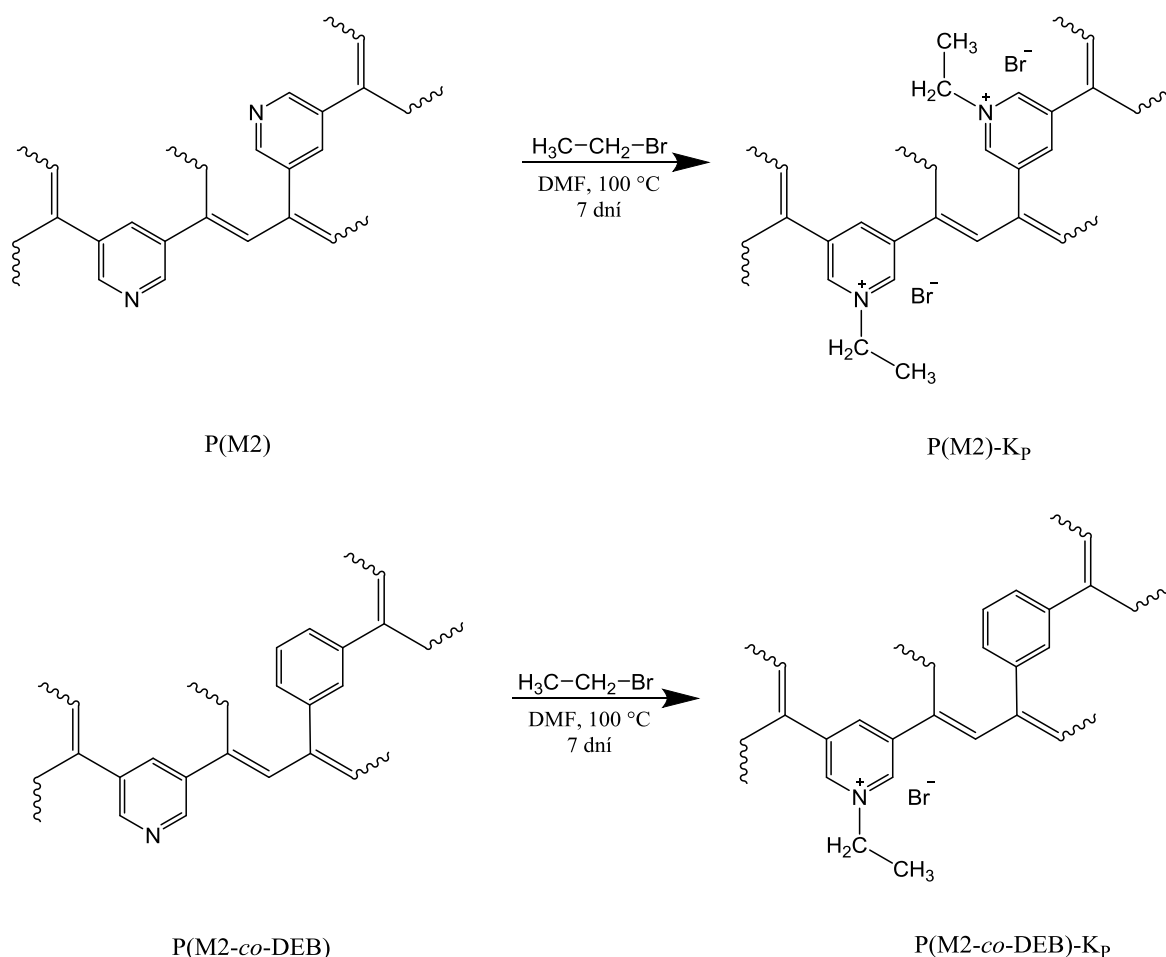
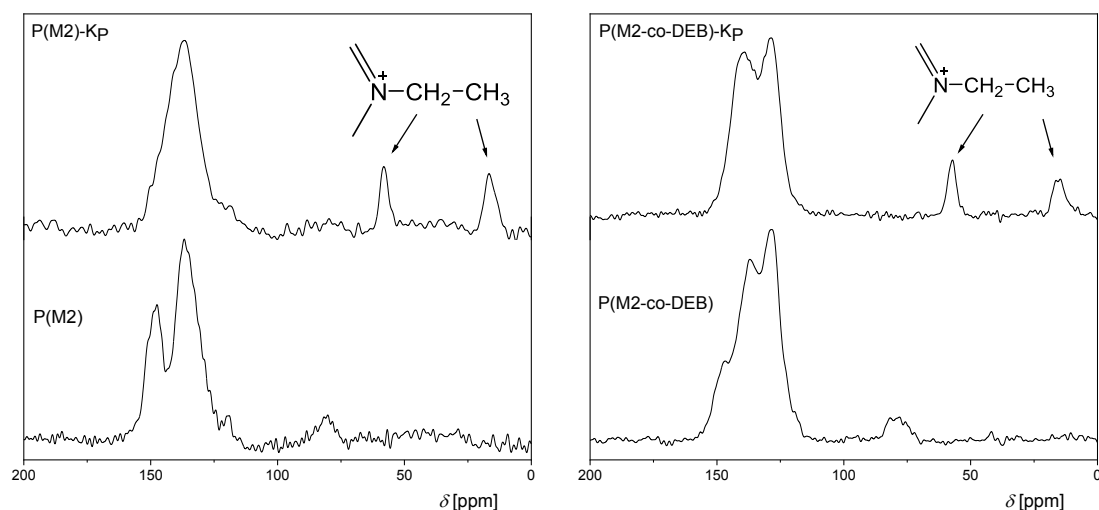


Schéma 17: Reakční schéma kvarternizace P(M2) a P(M2-*co*-DEB) s EtBr na P(M2)-K<sub>p</sub> a P(M2-*co*-DEB)-K<sub>p</sub>.

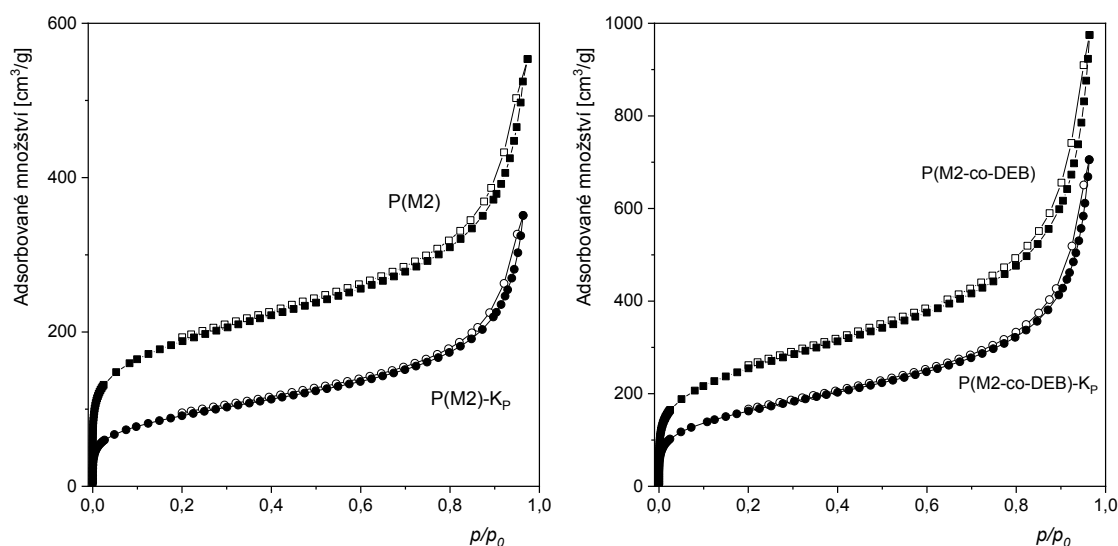
$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra spolu s výsledky elementární analýzy ukazují, že kvarternizace P(M2) a P(M2-*co*-DEB) vedoucí k sítím P(M2)-K<sub>P</sub> a P(M2-*co*-DEB)-K<sub>P</sub> proběhla se 100 % účinností, tedy, že tuto kvarternizaci vystihuje Schéma 17. Obsah kvarternizovaných pyridiniových jader v sítích je pak možno vyčíslit na: 4,24 mmol/g pro P(M2)-K<sub>P</sub> a 2,76 mmol/g pro P(M2-*co*-DEB)-K<sub>P</sub>. Skutečnost, že v případě sítí P(M1) a P(M1-*co*-DEB) naopak ke kvarternizaci vůbec nedocházelo (viz. úvod této kapitoly) je zřejmě dána umístěním atomů dusíku v těchto sítích. V sítích P(M1) a P(M1-*co*-DEB) jsou oba atomy uhlíku sousedící s atomem dusíku pyridinových jednotek substituovány, a to převážně vinylenovými skupinami hlavních řetězců, v menší míře pak nezreagovanými ethynylovými skupinami (Schéma 14 a 15). Atomy dusíku jsou tak výrazně stericky bráněné a nemohou reagovat s kvarternizačním činidlem. Naopak, v sítích P(M2) a P(M2-*co*-DEB) jsou substituenty pyridinových jednotek v polohách 3 a 5, díky čemuž jsou atomy dusíku pyridinových jednotek výrazně méně stericky bráněné (Schéma 14 a 15) a mohou tedy reagovat s kvarternizačním činidlem.



Obr. 7:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra polymerních sítí P(M2), P(M2)-K<sub>P</sub>, P(M2-*co*-DEB) a P(M2-*co*-DEB)-K<sub>P</sub>.

Polymerní sítě P(M2)-K<sub>P</sub> a P(M2-*co*-DEB)-K<sub>P</sub> byly texturně charakterizovány metodou adsorpčních a desorpčních izoterem N<sub>2</sub> při 77 K. Na Obr. 8 jsou zobrazeny

izotermy původních a postpolymerizačně kvarternizovaných sítí. Je zřejmé, že i po kvarternizaci si síť zachovaly mikro/mesoporézní strukturu, i když se všechny sledované texturní parametry v důsledku kvarternizace snížily (Tab. 4). Homopolymerní kvarternizovaná síť P(M2)-K<sub>P</sub> vykazovala  $S_{\text{BET}} = 331 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $V_{\text{mikro}} = 0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$ , tedy hodnoty zhruba poloviční než jaké vykazovala původní síť P(M2). V případě kopolymerní sítě P(M2-co-DEB) vedla kvarternizace k menšímu poklesu hodnot  $S_{\text{BET}}$  a  $V_{\text{mikro}}$ , neboť síť P(M2-co-DEB) obsahovala kromě jednotek vzniklých z M2 i nekvarternizovatelné jednotky vzniklé z DEB. Pozorovaný pokles texturních parametrů při kvarternizaci může odrážet zánik části mikropórů v důsledku navázání ethylových skupin na povrch sítě. Ethylové skupiny mohly přímo vyplnit část původních mikropórů, případně modifikovat texturu tak, že se část mikropórů stala nedostupná. Obdobná interpretace je v literatuře uváděna pro poklesy specifických povrchů při postpolymerizačních modifikacích prováděných cestou kovalentního navázání neutrálních organických skupin na povrch mikroporézních polymerů, které není doprovázeno dalším síťováním<sup>[28,29]</sup>. V případě námi studované postpolymerizační kvarternizace docházelo však též k zásadní změně charakteru sítě: původní neutrální síť se kvarternizací změnila na síť nesoucí iontové skupiny. Je možné, že i tato skutečnost ovlivnila texturní parametry kvarternizovaných sítí.



Obr. 8: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy N<sub>2</sub> (77 K) na sítích P(M2), P(M2)-K<sub>P</sub>, P(M2-co-DEB) a P(M2-co-DEB)-K<sub>P</sub>.

### 5.3.2 Postpolymerizační kvarternizace sítí s monoethynylpyridinovými jednotkami

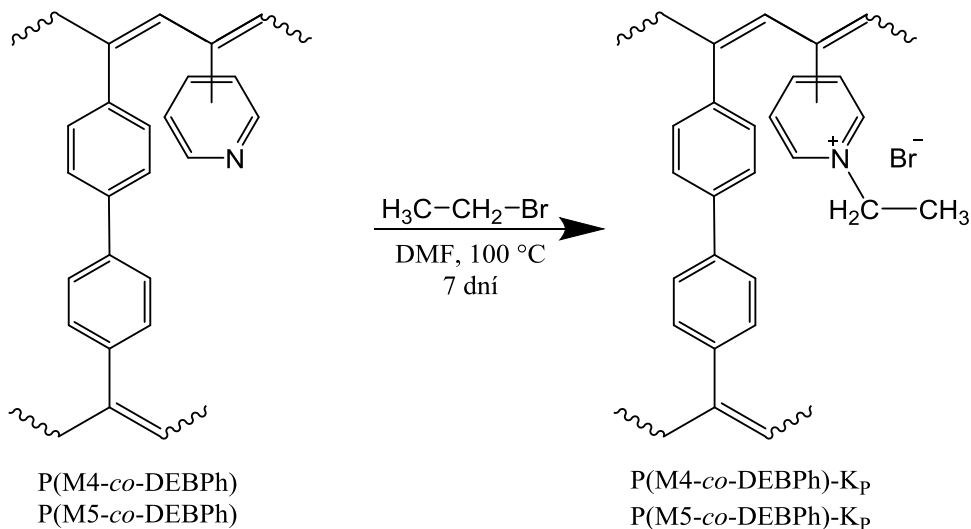


Schéma 18: Schéma kvarternizace kopolymerních sítí, P(M4-co-DEBPh) a P(M5-co-DEBPh).

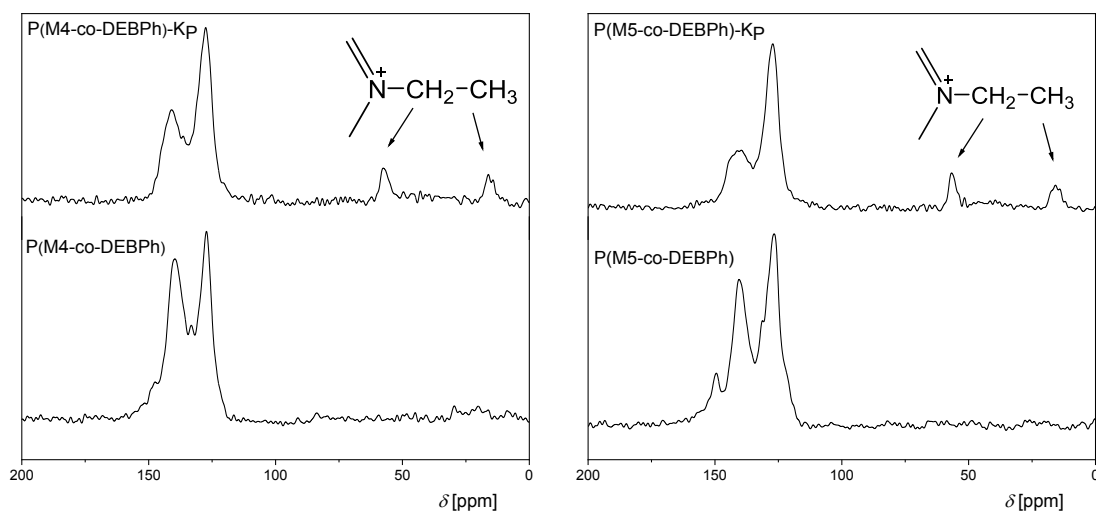
V návaznosti na postpolymerizační kvarternizaci diethynylpyridinových sítí byla studována i postpolymerizační kvarternizace porézních kopolymerních sítí z Kap. 5.2, obsahujících jednotky vzniklé z monoethynylpyridinů a to konkrétně sítí P(M4-co-DEBPh) a P(M5-co-DEBPh) (Tab. 5). Kvarternizaci popisuje Schéma 18. Postpolymerizační kvarternizací byly připraveny sítě P(M4-co-DEBPh)-K<sub>p</sub> a P(M5-co-DEBPh)-K<sub>p</sub>. Elementární analýza prokázala, že obě kvarternizace proběhly se 100 % účinností (molární poměr Br:N = 1). Obsah kvarternizovaných pyridiniových jader v obou sítích byl tedy 2,41 mmol/g.

Polymerní sítě P(M4-co-DEBPh)-K<sub>p</sub> a P(M5-co-DEBPh)-K<sub>p</sub> byly charakterizovány metodou <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektroskopie. Příslušná spektra jsou zobrazena na Obr. 9, kde jsou porovnávána s <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektry původních sítí. Ve spektrech obou kvarternizovaných polymerních sítí jsou přítomné signály  $\delta = 58\text{ ppm}$  a  $\delta = 16\text{ ppm}$ , které odpovídají uhlíkům ethylové skupiny kovalentně navázané na atom dusíku pyridinového jádra, jak již bylo diskutováno v Kapitole 5.3.1. Tyto dva signály potvrzují, že kvarternizace proběhla v souladu se Schématem 18.



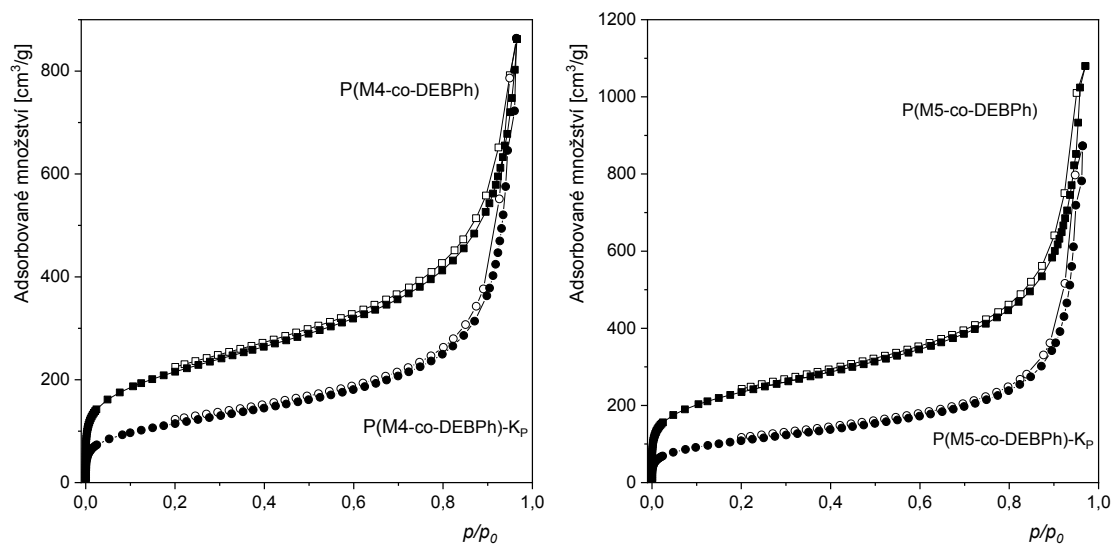
Tab. 5: Specifický povrch,  $S_{\text{BET}}$ , objem mikropórů,  $V_{\text{mikro}}$ , a celkový objem pórů,  $V_{\text{tot}}$ , původních a postpolymerizačně kvarternizovaných polymerních sítí obsahujících jednotky vzniklé z monoethynylpyridinů.

Kód polymerní sítě	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{tot}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
P(M4- <i>co</i> -DEBPh)	777	0,29	1,34
P(M4- <i>co</i> -DEBPh)-K <sub>P</sub>	417	0,15	1,34
P(M5- <i>co</i> -DEBPh)	845	0,32	1,68
P(M5- <i>co</i> -DEBPh)-K <sub>P</sub>	395	0,14	1,35



Obr. 9: <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra polymerních sítí P(M4-*co*-DEBPh), P(M4-*co*-DEBPh)-K<sub>P</sub>, P(M5-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh)-K<sub>P</sub>.

Postpolymerizačně kvarternizované kopolymerní sítě P(M4-*co*-DEBPh)-K<sub>P</sub> a P(M5-*co*-DEBPh)-K<sub>P</sub> byly charakterizovány metodou adsorpčních a desorpčních izoterem N<sub>2</sub> při 77 K (Obr.10). Obě sítě si udržely i po kvarternizaci svou mikro/mesoporézní texturu. Tab. 5 shrnuje texturní parametry kvarternizovaných sítí a sítí původních. Kvarternizované polymerní sítě si udržely hodnotu specifického povrchu okolo 400 m<sup>2</sup>/g a hodnotu  $V_{\text{mikro}}$  okolo 0,15 cm<sup>3</sup>/g.



Obr. 10: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy N<sub>2</sub> (77 K) na původních sítích P(M4-*co*-DEBPh) a P(M5-*co*-DEBPh) a postpolymerizačně kvarternizovaných sítí P(M4-*co*-DEBPh)-K<sub>p</sub> a P(M5-*co*-DEBPh)-K<sub>p</sub>.

## 5.4. Síť připravené spontánní kvarternizační polymerizací diethynylpyridinů

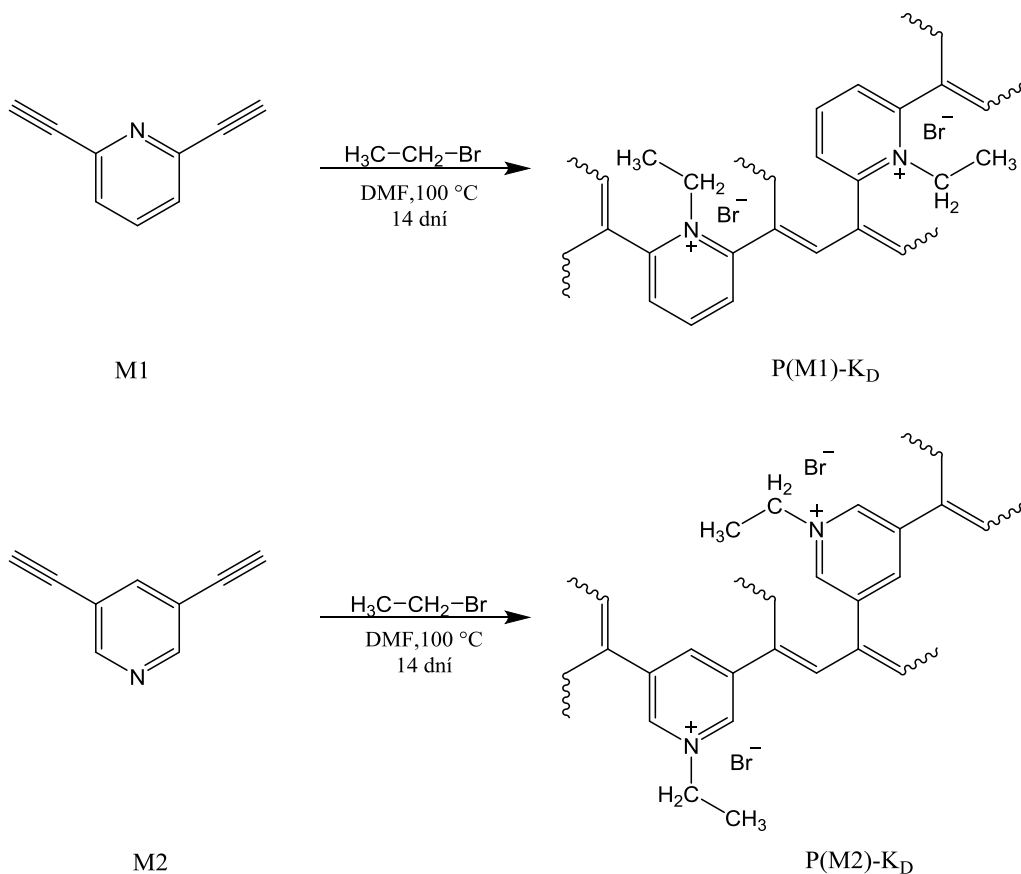


Schéma 19: Reakční schéma spontánní kvarternizační polymerizace monomerů M1 a M2 na polymerní síť  $\text{P(M1)-K}_\text{D}$  a  $\text{P(M2)-K}_\text{D}$ .

V literatuře byla mnohokrát popsána tzv. spontánní polymerizace monoethynylpyridinů v přítomnosti alkylbromidů nebo alkyljodidů<sup>[16,17]</sup>. Jako monomery této reakce se osvědčily ethynylpyridiny s jednou ethynylovou skupinou buď v poloze 2 nebo 4. Produktem polymerizace byly lineární monosubstituované polyacetyleny obsahující *N*-alkylpyridiniové postranní skupiny. Reakce probíhá zřejmě řetězovým iontovým mechanismem, kdy je ethynylová skupina monomeru aktivována v důsledku kvarternizace atomu dusíku alkylhalogenidem. Některé práce dále ukazují, že při této polymerizaci se do řetězce zapojují nejen kvarternizované molekuly monomeru, ale v určitém rozsahu i molekuly nekvarternizované<sup>[24]</sup>. Jelikož při této polymerizaci dochází ke kvarternizaci dusíku ethynylpyridinových monomerů, bývá tato reakce často nazývána

jako spontánní kvarternizační polymerizace. Je vhodné konstatovat, že tato polymerizace je zřejmě jedinou řetězovou polymerizací acetylenických monomerů, která nevyžaduje katalýzu sloučeninami nebo komplexy přechodných kovů.

V bakalářské práci jsme se rozhodli otestovat polymerizovatelnost monomerů M1 a M2 pomocí spontánní kvarternizační polymerizace. S ohledem na diethynylovaný charakter obou monomerů jsme uvažovali, že by polymerizace mohla probíhat podle Schématu 19 a poskytnou tak hustě propojené polymerní sítě, jejichž jednotky by byly kvarternizovány v průběhu polymerizace bez nutnosti postpolymerizačního kvarternizačního kroku.

Spontánní kvarternizační polymerizace byly provedeny v prostředí DMF, jako kvarternizační činidlo byl použit EtBr. Počáteční molární poměr monomeru M1 nebo M2 ku EtBr byl 1:2. Spontánní kvarternizační polymerizace poskytly nerozpustné produkty (DMF, methanol), které byly označeny jako sítě P(M1)-K<sub>D</sub> a P(M2)-K<sub>D</sub> (Schéma 19). Elementární analýza ukázala pouze částečně kvarternizovaný charakter P(M1)-K<sub>D</sub> (molární poměr Br:N = 0,3), u sítě P(M2)-K<sub>D</sub> byl rozsah kvarternizace 100% (Br:N = 1). Skutečnost, že přítomnost EtBr byla pro provedení polymerizace zásadní, byla potvrzena nezávislými experimenty, při kterých byly M1 a M2 ponechány reagovat za podmínek kvarternizační polymerizace, avšak bez přídavku EtBr. Tyto srovnávací experimenty neposkytly žádný sesíťovaný ani lineární polymer.

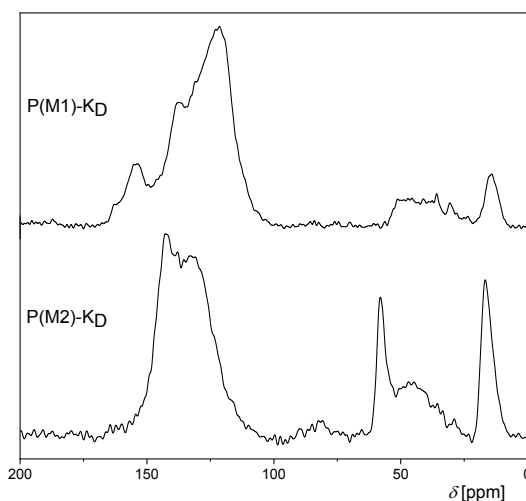
Tab. 6: Rozsah kvarternizace, specifický povrch,  $S_{\text{BET}}$ , objem mikropórů,  $V_{\text{mikro}}$ , a celkový objem pórů,  $V_{\text{tot}}$ , polymerních sítí P(M1)-K<sub>D</sub> a P(M2)-K<sub>D</sub> vzniklých spontánní kvarternizační polymerizací M1 a M2 v přítomnosti EtBr.

Kód polymerní sítě	Rozsah kvarternizace	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{tot}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
P(M1)-K <sub>D</sub>	0,3	297	0,11	0,24
P(M2)-K <sub>D</sub>	1	a)	a)	a)

a) Neporézní

Polymerní sítě P(M1)-K<sub>D</sub> a P(M2)-K<sub>D</sub> byly charakterizovány metodou <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektroskopie. Příslušná spektra jsou zobrazena na Obr. 11. Spektra obou polymerních sítí prakticky neobsahovala signály v intervalu  $\delta = 65 - 90$  ppm, které by náležely nezreagovaným ethynylovým skupinám. Lze tedy tvrdit, že spontánní kvarternizační polymerizace proběhla úspěšně a že při ní byly ve vysokém rozsahu transformovány obě ethynylové skupiny M1 a M2 na polyacetylenové řetězce vzniklých sítí. Spektrum polymerní sítě P(M1)-K<sub>D</sub> obsahuje široký strukturovaný signál v oblasti  $\delta = 110 - 160$  ppm s patrným signálem  $\delta =$  (cca) 155 ppm, který velmi pravděpodobně odpovídá uhlíkům 2 a 6 nekvarternizovaného pyridinového jádra, přes které je toto jádro připojeno k polyacetylenovým řetězcům sítě, jak již bylo diskutováno v Kap 5.1. v souvislosti s <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrem P(M1) (viz. Obr 1). V případě úplné kvarternizace P(M1)-K<sub>D</sub> by signál  $\delta =$  (cca) 155 ppm ve spektru nebyl přítomen, neboť by byl v důsledku změny charakteru dusíkového atomu všech pyridinových jader posunut k hodnotě  $\delta = 148$  ppm<sup>[24]</sup>. Přítomnost signálu  $\delta =$  (cca) 155 ppm tedy potvrzuje, že polymerní síť P(M1)-K<sub>D</sub> je kvarternizována pouze částečně. Alifatická oblast <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra P(M1)-K<sub>D</sub> dokazuje přítomnost ethylových skupin v síti. Ve spektru je dobře patrný signál  $\delta = 14$  ppm odpovídající atomům uhlíku skupin CH<sub>3</sub>. Nicméně, místo zřetelného signálu atomů uhlíku skupin CH<sub>2</sub> navázaných na dusíkové atomy pyridinových jader (očekáváno u  $\delta = 58$  ppm) se v <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektru P(M1)-K<sub>D</sub> nachází široký pás v intervalu  $\delta = 30 - 60$  ppm. Na základě tohoto zjištění je možno uvažovat, že většina ethylových skupin netvoří v P(M1)-K<sub>D</sub> plnohodnotnou vazbu s atomy dusíku pyridinových jader, ale že je k těmto atomům pouze koordinována na větší vzdálenost než by odpovídalo kovalentní vazbě. Příčinou může být sterické bránění atomů dusíku v jednotkách vzniklých z M1 (polohy 2 a 6 pyridinových jader jsou substituovány segmenty polymerních řetězců), které nedovolí vznik kovalentní vazby N-Et. Je jasné, že ověření této hypotézy by vyžadovalo další studium, které jde již nad rámec této bakalářské práce. S jistotou je možné pouze konstatovat, že ethylové skupiny se v P(M1)-K<sub>D</sub> nenachází jako součást fyzisorbovaného EtBr, neboť v takovém případě by se atomy uhlíku skupin CH<sub>2</sub> projevil v <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektru ostrým signálem u hodnoty  $\delta = 28$  ppm. <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrum P(M2)-K<sub>D</sub> obsahuje též široký signál odpovídající atomům uhlíku pyridinových jader a hlavních řetězců ( $\delta = 110 - 150$  ppm). Charakter tohoto signálu však nepřináší nové informace o rozsahu kvarternizace. Alifatická oblast <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra

P(M2)-K<sub>D</sub> dokazuje přítomnost ethylových skupin v síti. Ve spektru je kromě signálu  $\delta = 17$  ppm příslušejícího atomům uhlíku skupin CH<sub>3</sub>, též dobře patrný signál  $\delta = 58$  ppm, který odpovídá atomům uhlíků skupin CH<sub>2</sub> kovalentně navázaným na atomy dusíku pyridinových jader. Kromě ostrého signálu  $\delta = 58$  ppm obsahuje spektrum P(M2)-K<sub>D</sub> však též méně intenzivní široký pás v intervalu  $\delta = 30 - 60$  ppm [obdobně jako v případě spektra sítě P(M1)-K<sub>D</sub>]. Domníváme se, že v síti P(M2)-K<sub>D</sub> se část ethylových skupin nachází kovalentně navázaná na atomy dusíku pyridinových jader, které jsou méně stericky bráněné než atomy dusíku v P(M1)-K<sub>D</sub>. Nicméně, i v P(M2)-K<sub>D</sub> je zřejmě část ethylových skupin k atomům dusíku pouze koordinována obdobně jako v případě sítě P(M1)-K<sub>D</sub>.

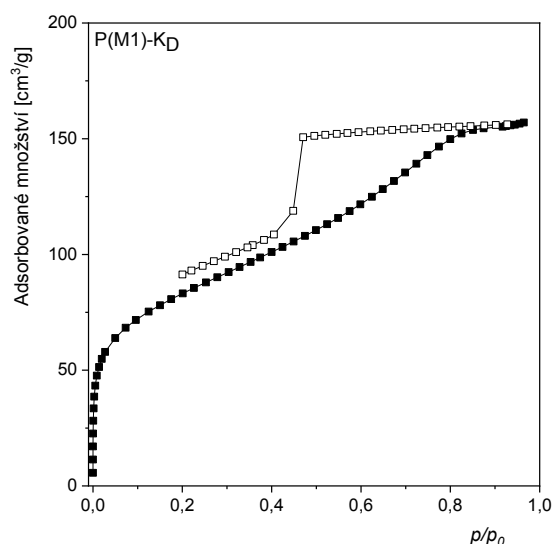


Obr. 11: <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra polymerních sítí P(M1)-K<sub>D</sub> a P(M2)-K<sub>D</sub>.

Polymerní síť P(M1)-K<sub>D</sub> a P(M2)-K<sub>D</sub> byly texturně charakterizovány metodou adsorpčních a desorpčních izoterem N<sub>2</sub> při 77 K. Texturní charakteristiky jsou zaznamenány v Tab. 6. Polymerní síť P(M1)-K<sub>D</sub> vykazovala mikro/mesoporézní texturu (Obr. 12) a specifický povrch  $S_{\text{BET}} = 297 \text{ m}^2/\text{g}$ . Polymerní síť P(M2)-K<sub>D</sub> nevykazovala adsorpci N<sub>2</sub>, byla tedy neporézní.

Závěrem je vhodné porovnat výsledky jednostupňové spontánní kvarternizační polymerizace M1 a M2 diskutované v této kapitole s výsledky získanými při syntéze kvarternizovaných sítí dvoustupňovou transformací M1 a M2 (katalytická polymerizace a

následná postpolymerizační kvarternizace, Kap. 5.1 a Kap. 5.3.1). Ukázalo se, že monomer M1 lze cestou spontánní kvarternizační polymerizace transformovat na částečně kvarternizovanou polymerní síť s porézní texturou. Naopak, dvoustupňová syntéza obdobné kvarternizované sítě na bázi M1 nebyla úspěšná (Kap. 5.3.1). Jiný závěr platí pro kvarternizované sítě na bázi monomeru M2. Pro syntézu kvarternizované sítě z monomeru M2 lze použít jak spontánní kvarternizační polymerizaci tak dvoustupňovou syntézou (Kap. 5.3.1). V obou případech vznikají plně kvarternizované sítě. Porézní textura však byla dosažena jen v případě sítě připravené dvoustupňovou syntézou [sít' P(M2)-K<sub>p</sub>]. Naopak, analogická síť [P(M2)-K<sub>D</sub>] připravená spontánní kvarternizační polymerizací byla neporézní.



Obr. 12: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izoterma N<sub>2</sub> (77 K) na síti P(M1)-K<sub>D</sub>.

## 5.5 Funkční aplikace připravených sítí

V předcházejících kapitolách byla popsána úspěšná příprava nových mikro/mesoporézních polymerních sítí s pyridinovými nebo *N*-ethylpyridiniovými jednotkami. Vybrané sítě obojího typu byly na našem pracovišti nebo na kooperujícím pracovišti VŠCHT funkčně testovány při katalytických a sorpčních aplikacích. Aplikální testy nebyly prováděny autorkou této práce a nespádají ani do zadání této práce. Nicméně,

v této kapitole budou krátce prezentovány některé zajímavé výsledky, které byly v rámci tohoto testování dosud získány s cílem ukázat aplikační potenciál nově připravených materiálů.

Kvarternizované polymerní sítě se ukázaly jako účinné heterogenní katalyzátory reakce styrenoxidu s oxidem uhličitým za vzniku styrenkarbonátu (Schéma 20). Kvarternizované sítě byly z pohledu katalytické aktivity srovnatelné s etylpyridinium bromidem použitým jako srovnávací homogenní katalyzátor. Na rozdíl od etylpyridinium bromidu bylo možné kvarterní sítě použít pro katalýzu opakovaně. Katalytická aktivita kvarternizovaných sítí narůstala s obsahem kvarternizovaných jednotek v síti, nekvarternizované sítě vykazovaly pouze velmi nízkou katalytickou aktivitu. Dosud získaná data však zatím neukazují jasný vztah mezi hodnotou specifického povrchu kvarternizované sítě a její katalytickou aktivitou. Studium katalytické aktivity kvarternizovaných sítí (prováděné na kooperujícím pracovišti VŠCHT) bude pokračovat.



Schéma 20: Reakce styrenoxidu s oxidem uhličitým za vzniku styrenkarbonátu. Teplota  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , reakční doba 5 hodin, tlak  $\text{CO}_2 = 1,2\text{ MPa}$  (studováno na kooperujícím pracovišti VŠCHT Praha).

Nekvarternizované i kvarternizované polymerní sítě byly dále testovány jako sorbenty pro reverzibilní záchyt  $\text{CO}_2$  z plynné fáze. Pro testování byla využita metoda adsorpčních/desorpčních isoterem. Nejvyšší dosažené kapacity adsorpčního záchytu ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , rovnovážný tlak  $\text{CO}_2$  1 bar) činily: 78 mg/g pro nekvarternizovanou síť a 58 mg/g pro kvarternizovanou síť. Kapacita záchytu narůstala se specifickým povrchem sítě a s obsahem nekvarternizovaných pyridinových jednotek v síti. Dosažené kapacity záchytu byly však pouze průměrné při srovnání s literárními údaji pro jiné porézní polymery.

Nekvarternizované i kvarternizované polymerní sítě byly též testovány jako reverzibilní sorbenty vody z plynné fáze a to pomocí metody dynamické sorpce vody. Cílem bylo otestovat možnost užití sítí pro technologii získávající vodu z vodní páry



v geografických oblastech s nedostatkem kapalné vody. Ze získaných dat vyplývá schopnost kvarternizovaných polymerních sítí rychle (ustálení rovnováhy do 3 hod) adsorbovat vysoké množství vodní páry (až 374 mg/g při 24 °C a relativní vlhkosti vzduchu 90 %). U nekvarternizovaných sítí je za stejných podmínek adsorpční kapacita pro vodu nižší (280 mg/g). Po snížení relativní vlhkosti vzduchu je zachycená voda ze sítí opět samovolně a kvantitativně uvolněna do plynné fáze, bez nutnosti zvyšovat teplotu. Reversibilita adsorpčního záchytu vody a dosažené kapacity záchytu se jeví jako velmi zajímavé. Studium reversibilní sorpce vody na kvarternizovaných a nekvarternizovaných sítích (prováděné na kooperujícím pracovišti VŠCHT) bude pokračovat.

## 6. Závěr

- Bylo prokázáno, že lze transformovat diethynylované pyridiny, konkrétně 2,6-diethynylpyridin a 3,5-diethynylpyridin, cestou katalyzované řetězové koordinační polymerizace na polyacetylenové sítě s mikro/mesoporézní texturou. Homopolymerizacemi těchto monomerů a jejich kopolymerizacemi s 1,3-diethynylbenzenem byla připravena série nových mikro/mesoporézních sítí, jejichž meziřetězcové spojky tvořila pyridinová jádra. Připravené sítě vykazovaly specifický povrch  $S_{\text{BET}}$  308 m<sup>2</sup>/g až 923 m<sup>2</sup>/g a laditelný obsah pyridinových segmentů v intervalu 3,95 mmol/g až 7,86 mmol/g.
- Byla prokázána možnost transformovat monoethynylované pyridiny, konkrétně 3-ethynylpyridin a 4-ethynylpyridin, cestou katalyzované řetězové koordinační kopolymerizace na polyacetylenové sítě s mikro/mesoporézní texturou. Kopolymerizací těchto monomerů s 4,4'-diethynylbifenylem byly připraveny sítě, obsahující pyridinová jádra v postranních skupinách. Obě připravené sítě vykazovaly specifický povrch  $S_{\text{BET}}$  kolem 800 m<sup>2</sup>/g a obsah pyridinových segmentů 3,27 mmol/g.
- Byla prokázána možnost transformovat primární mikro/mesoporézní sítě s pyridinovými segmenty cestou kvarternizace s ethylbromidem na sítě obsahující *N*-ethylpyridiniové iontové jednotky. Připravené sítě byly dobře kovalentně definované produkty vykazující specifický povrch  $S_{\text{BET}}$  331 m<sup>2</sup>/g až 592 m<sup>2</sup>/g a laditelný obsah *N*-ethylpyridiniových segmentů v intervalu 2,41 mmol/g až 4,24 mmol/g.
- Byla prostudována jednostupňová přímá spontánní (nekatalyzovaná) kvarternizační polymerizace 2,6-diethynylpyridinu a 3,5-diethynylpyridinu cílená na získání kvarternizovaných mikro/mesoporézních sítí s *N*-ethylpyridiniovými segmenty. V porovnání s dvoustupňovou přípravou kvarternizovaných sítí jednostupňová syntéza poskytovala hůře kovalentně definované produkty s nižšími hodnotami specifických povrchů.

- Připravené kvaternizované i nekvaternizované sítě byly poskytnuty kooperujícímu pracovišti VŠCHT k provedení funkční testů. Sítě se ukázaly zajímavé především jako sorbenty pro reversibilní záchyt vody a jako heterogenní katalyzátory reakce substituovaných oxiranů s  $\text{CO}_2$ .

## 7. Seznam použité literatury

- [1] N. Chaoui, M. Trunk, R. Dawson, J. Schmidt, A. Thomas, Trends and challenges for microporous polymers, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3302–3321. <https://doi.org/10.1039/C7CS00071E>.
- [2] R. Dawson, A.I. Cooper, D.J. Adams, Nanoporous organic polymer networks, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 37, 530–563. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.09.002>.
- [3] R. Dawson, A. Cooper, D. Adams, Chemical functionalization strategies for carbon dioxide capture in microporous organic polymers, *Polym. Int.* **2013**, 62. <https://doi.org/10.1002/pi.4407>.
- [4] Y. Xie, T.-T. Wang, X.-H. Liu, K. Zou, W.-Q. Deng, Capture and conversion of CO<sub>2</sub> at ambient conditions by a conjugated microporous polymer, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1960. <https://doi.org/10.1038/ncomms2960>.
- [5] L. Havelková, A. Hašková, B. Bashta, J. Brus, M. Lhotka, E. Vrbková, M. Kindl, E. Vyskočilová, J. Sedláček, Synthesis of hyper-cross-linked microporous poly(phenylacetylene)s having aldehyde and other groups and their chemisorption and physisorption ability, *Eur. Polym. J.* **2019**, 114, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.039>.
- [6] U.H.F. Bunz, Poly(aryleneethynylene)s: Syntheses, Properties, Structures, and Applications, *Chem. Rev.* **2010**, 100, 1605–1644. <https://doi.org/10.1021/cr990257j>.
- [7] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C.D. Wood, H. Niu, J.T.A. Jones, Y.Z. Khimyak, A.I. Cooper, Synthetic Control of the Pore Dimension and Surface Area in Conjugated Microporous Polymer and Copolymer Networks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7710–7720. <https://doi.org/10.1021/ja8010176>.
- [8] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y.Z. Khimyak, D.J. Adams, A.I. Cooper, Functionalized Conjugated Microporous Polymers, *Macromolecules.* **2009**, 42, 8809–8816. <https://doi.org/10.1021/ma901801s>.
- [9] E. Verde-Sesto, E.M. Maya, Á.E. Lozano, J.G. de la Campa, F. Sánchez, M. Iglesias, Novel efficient catalysts based on imine-linked mesoporous polymers for

- hydrogenation and cyclopropanation reactions, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 24637–24643. <https://doi.org/10.1039/C2JM34927B>.
- [10] J. Germain, J. Hradil, J.M.J. Fréchet, F. Svec, High Surface Area Nanoporous Polymers for Reversible Hydrogen Storage, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4430–4435. <https://doi.org/10.1021/cm061186p>.
- [11] B. Li, R. Gong, Y. Luo, B. Tan, Tailoring the pore size of hypercrosslinked polymers, *Soft Matter.* **2011**, 7, 10910–10916. <https://doi.org/10.1039/C1SM06113E>.
- [12] T. Masuda, Substituted Polyacetylenes: Synthesis, Properties, and Functions, *Polym. Rev.* **2017**, 57, 1–14. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1170701>.
- [13] J. Sedláček, J. Vohlidal, Controlled and Living Polymerizations Induced with Rhodium Catalysts. A Review, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2003**, 68. <https://doi.org/10.1135/cccc20031745>.
- [14] J. Sedláček, H. Balcar, Substituted Polyacetylenes Prepared with Rh Catalysts: From Linear to Network-Type Conjugated Polymers, *Polym. Rev.* **2017**, 57, 31–51. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1144207>.
- [15] M. Tabata, Y. Mawatari, Emerging  $\pi$ -Conjugated Stretched and Contracted Helices and their Mutual Conversions of Substituted Polyacetylenes Prepared using an Organo-rhodium Catalyst, *Polym. Rev.* **2017**, 57, 65–88. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1176038>.
- [16] Y.-S. Gal, S.-H. Jin, J.-W. Park, K.T. Lim, Synthesis and characterization of an ionic conjugated polymer: Poly[2-ethynyl-N-(2-thiophenecarbonyl) pyridinium chloride], *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2009**, 47, 6153–6162. <https://doi.org/10.1002/pola.23658>.
- [17] O. Dammer, B. Vlčková, M. Procházka, J. Sedláček, J. Vohlidal, J. Pflieger, Morphology and optical responses of SERS active  $\pi$ -conjugated poly(N-ethyl-2-ethynylpyridinium iodide)/Ag nanocomposite systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 5455–5461. <https://doi.org/10.1039/B817253F>.
- [18] E. Slováková, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, L. Brabec, D. Bondarev, J. Sedláček, Transition-Metal-Catalyzed Chain-Growth Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene

- into Microporous Crosslinked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1855–1869. <https://doi.org/10.1002/macp.201400198>.
- [19] V. Hanková, E. Slováková, J. Zedník, J. Vohlídal, R. Sivkova, H. Balcar, A. Zukal, J. Brus, J. Sedláček, Polyacetylene-Type Networks Prepared by Coordination Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Microporous Organic Polymers, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 158–163. <https://doi.org/10.1002/marc.201100599>.
- [20] L. Sekerová, M. Lhotka, E. Vyskočilová, T. Faulkner, E. Slováková, J. Brus, L. Červený, J. Sedláček, Hyper-Cross-Linked Polyacetylene-Type Microporous Networks Decorated with Terminal Ethynyl Groups as Heterogeneous Acid Catalysts for Acetalization and Esterification Reactions, *Chem. – A Eur. J.* **2018**, 24, 14742–14749. <https://doi.org/10.1002/chem.201802432>.
- [21] S. Stahlová, E. Slováková, P. Vaňkátová, A. Zukal, M. Kubů, J. Brus, D. Bondarev, R. Moučka, J. Sedláček, Chain-growth copolymerization of functionalized ethynylarenes with 1,4-diethynylbenzene and 4,4'-diethynylbiphenyl into conjugated porous networks, *Eur. Polym. J.* **2015**, 67, 252–263. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.070](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.070).
- [22] L. Havelková, Příprava funkcionalizovaných lineárních a sesíťovaných polyacetylenů, Bakalářská práce, Univerzita Karlova, Praha, **2016**.
- [23] A. Hašková, Nové selektivní adsorbenty a senzory typu mikroporézních polymerů s rozložitelnými spojkami, Diplomová práce, Univerzita Karlova, Praha, **2018**.
- [24] S. Petrášová, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, J. Pastva, J. Zedník, J. Sedláček, New Hyper-Crosslinked Partly Conjugated Networks with Tunable Composition by Spontaneous Polymerization of Ethynylpyridines with Bis(bromomethyl)arenes: Synthesis, Spectral Properties, and Activity in CO<sub>2</sub> Capture, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2856–2866. <https://doi.org/10.1002/macp.201300540>.
- [25] J. Vohlídal, A. Julák, K. Štulík, *Chemické a analytické tabulky*, Grada Publisher: Praha, **1999**.

- [26] E. Slováková, M. Ješelník, E. Žagar, J. Zedník, J. Sedláček, S. Kovačič, Chain-Growth Insertion Polymerization of 1,3-Diethynylbenzene High Internal Phase Emulsions into Reactive  $\pi$ -Conjugated Foams, *Macromolecules*. **2014**, 47, 4864–4869. <https://doi.org/10.1021/ma501142d>.
- [27] SDBSWeb, <https://sdb.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, **2020**).
- [28] B. Kiskan, J. Weber, Versatile Postmodification of Conjugated Microporous Polymers Using Thiol-yne Chemistry, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 37–40. <https://doi.org/10.1021/mz200060z>.
- [29] T. Ratvijitvech, R. Dawson, A. Laybourn, Y.Z. Khimyak, D.J. Adams, A.I. Cooper, Post-synthetic modification of conjugated microporous polymers, *Polymer (Guildf)*. **2014**, 55, 321–325. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2013.06.004>.